

Lubrication oil for refrigerator, hydraulic fluid composition for refrigerator and method for lubrication of refrigerator

Publication number: CN1349555 (A)

Publication date: 2002-05-15

Inventor(s): YASUYUKI KAWAHARA [JP]; KOUJI TAKAHASHI [JP]; HIROTAKA TOMIZAWA [JP]






Applicant(s): NEW JAPAN CHEMICALS CO LTD [JP]

Classification:

- international: C09K5/04; C10M105/00; C10M105/32; C10M105/34; C10M111/00; C10M111/04; C10M169/04; C10M171/00; C09K5/00; C10M105/00; C10M111/00; C10M169/00; C10M171/00; (IPC1-7): C10M129/70

- European: C09K5/04B4B; C10M105/00; C10M105/32; C10M105/34; C10M111/00; C10M111/04; C10M169/04; C10M171/00R

Also published as:

 CN1190477 (C)
 EP1225213 (A1)
 EP1225213 (A4)
 BR0011311 (A)
 MXPA01011520 (A)

more >>

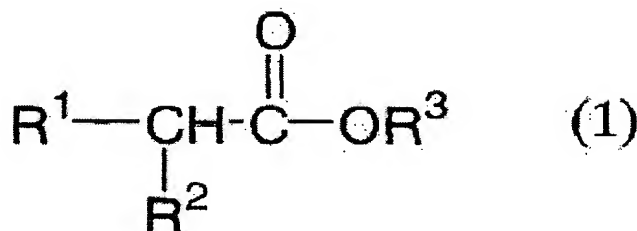
Application number: CN20008007089 20000510

Priority number(s): JP19990128689 19990510

Abstract not available for CN 1349555 (A)

Abstract of corresponding document: **EP 1225213 (A1)**

The invention provides a lubricating oil for refrigerators, comprising (a) at least one ester represented by the formula (1) $\text{R}^1\text{---CH}(\text{R}^2)\text{---C(=O)OR}^3$, wherein R^1 is C1 to C18 straight-chain alkyl or C3 to C18 branched-chain alkyl; R^2 is H, C1 to C18 straight-chain alkyl or C3 to C18 branched-chain alkyl; with the proviso that the total number of carbons contained in the alkyls represented by R^1 and R^2 is 2 to 18 and that when R^2 is H, R^1 is branched-chain alkyl; and R^3 is C1 to C20 straight-chain alkyl, C3 to C20 branched-chain alkyl or C3 to C10 cycloalkyl, optionally in combination with (b) at least one member selected from the group consisting of fatty acid polyol esters, phthalic acid esters, alicyclic dicarboxylic acid esters, polyvinyl ethers, hydrocarbon oils and polyalkylene glycols; ; as well as a method for lubricating a refrigerator using such a lubricating oil, and a working fluid composition for refrigerators comprising (I) component (a) or components (a) and (b) and (II) a refrigerant.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷

C10M129/70

//C10N40: 30

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00807089. X

[43] 公开日 2002 年 5 月 15 日

[11] 公开号 CN 1349555A

[22] 申请日 2000.5.10 [21] 申请号 00807089. X

[30] 优先权

[32] 1999.5.10 [33] JP [31] 128689/99

[86] 国际申请 PCT/JP00/02971 2000.5.10

[87] 国际公布 WO00/68345 日 2000.11.16

[85] 进入国家阶段日期 2001.11.8

[71] 申请人 新日本理化株式会社

地址 日本京都

[72] 发明人 川原康行 高桥孝司 富泽广隆

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

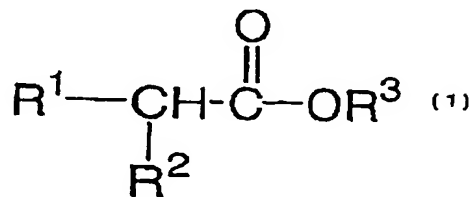
代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 5 页 说明书 49 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 冷冻机用润滑油、冷冻机用工作液体组合
物及冷冻机的润滑方法

[57] 摘要

一种冷冻机用润滑油,其特征在于包含(a)至少一种由通式(1)表示的酯,其中 R¹代表 C₁-C₁₈直链烷基或 C₃-C₁₈支链烷基, R²代表 H、C₁-C₁₈直链烷基或 C₃-C₁₈支链烷基,条件是由 R¹和 R²代表的烷基中包含的碳原子总数为 2-18,并且当 R²为 H 时, R¹为支链烷基, R³代表 C₁-C₂₀直链烷基 C₃-C₂₀支链烷基或 C₃-C₁₀环烷基,和选择性的(b)选自由脂肪族多元醇酯、邻苯二甲酸酯、脂环族二羧酸酯、聚乙烯醚、烃油和聚亚烷基二醇组成的组中的至少一种物质;一种使用该润滑油 润滑冷冻机的方法;以及一种包含(I)组分(a)或组分(a)和(b)和(II)一种 致冷剂的工作液体组合物。



知识产权出版社出版

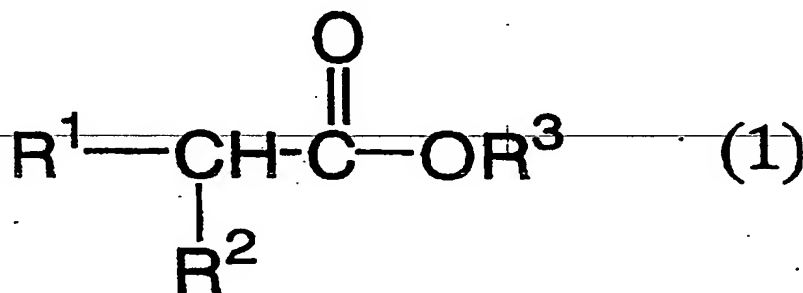
FPC4-0241-
00CN-NM
09.3.20
OA

ISSN 1008-4274

01.11.08

权 利 要 求 书

1. 一种冷冻机用润滑油，其特征在于含有至少一种由通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯，



其中， R^1 为 C_1 - C_{18} 直链烷基或 C_3 - C_{18} 支链烷基； R^2 为氢、 C_1 - C_{18} 直链烷基或 C_3 - C_{18} 支链烷基；条件是由 R^1 和 R^2 表示的烷基中包含的碳原子总数为 2-18，并且当 R^2 为氢时， R^1 为支链烷基； R^3 为 C_1 - C_{20} 直链烷基、 C_3 - C_{20} 支链烷基或 C_3 - C_{10} 环烷基。

2. 权利要求 1 的润滑油，其中由 R^1 和 R^2 表示的烷基的碳原子总数为 2-13。

3. 权利要求 2 的润滑油，其中 R^3 为 C_3 - C_{12} 直链或支链烷基。

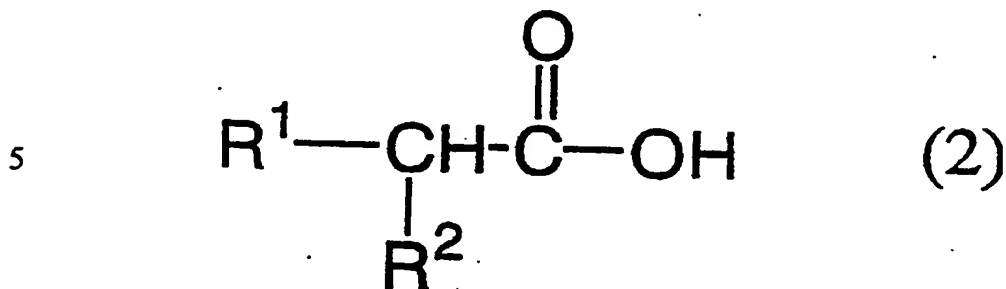
4. 权利要求 1 的润滑油，其中 R^1 和 R^2 为 C_1 - C_{17} 直链烷基或 C_3 - C_{18} 支链烷基。

5. 权利要求 1 的润滑油，其中 R^1 和 R^2 中的一个为 C_1 - C_5 直链烷基或 C_3 - C_5 支链烷基， R^1 和 R^2 中的另一个为 C_1 - C_{17} 直链烷基或 C_3 - C_{17} 支链烷基。

6. 权利要求 1 的润滑油，其中由通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯是通过一种由通式(2)表示的脂肪族饱和支链羧酸与一种

01.11.08

由通式(3)表示的脂肪族一元醇发生酯化反应获得的,



通式(2)中, R^1 和 R^2 的定义同权利要求 1,

10



通式(3)中, R^3 的定义同权利要求 1。

15

7. 权利要求 6 的润滑油, 其中由通式(2)表示的脂肪族饱和支链羧酸为选自由异丁酸、2-甲基丁酸、2-乙基丁酸、2,3-二甲基丁酸、2-甲基戊酸、2-甲基己酸、2-乙基戊酸、2,4-二甲基戊酸、2-乙基己酸、2-甲基庚酸、2-丙基戊酸、2-乙基辛酸、2-甲基壬酸和 2-戊酸壬酸组成的组中的至少一种酸。

20

8. 权利要求 6 的润滑油, 其中由通式(3)表示的脂肪族一元醇为选自由异丙醇、异丁醇、仲丁醇、环己醇、正庚醇、异庚醇、2-乙基己醇、1-甲基庚醇、异辛醇、异壬醇、3,5,5-三甲基己醇、2,6-二甲基-4-庚醇、异癸醇和异十一醇组成的组中的至少一种醇。

25

9. 权利要求 1 的润滑油, 其中由通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯为选自由 2-乙基己酸异丙酯、2-乙基己酸异丁酯、2-乙基己酸仲丁酯、2-乙基己酸异戊酯、2-乙基己酸环己酯、2-乙基己酸异庚酯、2-乙基己酸 2-乙基己酯、2-乙基己酸 1-甲基庚酯、2-乙基己酸异辛酯、2-乙基己酸异壬酯、2-乙基己酸 3,5,5-三甲基己酯、2-乙基

30

01.11.08

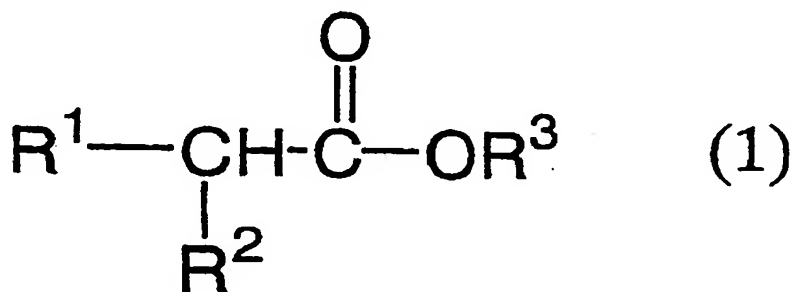
己酸 2,6-二甲基-4-庚酯、2-乙基己酸异癸酯、2-乙基己酸异十一酯、2-乙基己酸正丙酯、2-乙基己酸正丁酯、2-乙基己酸正戊酯、2-乙基己酸正己酯、2-乙基己酸正庚酯、2-乙基己酸正辛酯、2-乙基己酸正壬酯、2-乙基己酸正癸酯、2-乙基己酸正十一酯和 2-乙基己酸正十二酯组成的组中的至少一种酯。

10. 权利要求 1 的润滑油，其含有两种或多种由通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯，其中 $C_{12}-C_{20}$ 直链烷基相对于由 R^3 表示的全部烷基的比例为 5-50 摩尔%。

11. 权利要求 1 的润滑油，其中由通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯在 40℃下的运动粘度为 0.5-15mm²/s。

12. 一种冷冻机用润滑油，其特征在于包含由

(a) 至少一种由通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯，



其中， R^1 为 C_1-C_{18} 直链烷基或 C_3-C_{18} 支链烷基； R^2 为氢、 C_1-C_{18} 直链烷基或 C_3-C_{18} 支链烷基；条件是 R^1 和 R^2 表示的烷基中包含的碳原子总数为 2-18，并且当 R^2 为氢时， R^1 为支链烷基； R^3 为 C_1-C_{20} 直链烷基、 C_3-C_{20} 支链烷基或 C_3-C_{10} 环烷基；和

(b) 选自下列物质组成的组中的至少一种物质：

i) 脂肪酸多元醇酯，

ii) 邻苯二甲酸酯，

iii) 脂环族二羧酸酯，

01.11.08

iv)聚乙烯醚,

v)烃油, 和

vi)聚亚烷基二醇,

组分 a)与 b)的重量比为 0.5:99.5 至 99.5:0.5。

5

13. 权利要求 12 的润滑油, 其在 40℃下的运动粘度为 4-36mm²/s。

14. 权利要求 12 的润滑油, 其中组分 b)为选自由i)脂肪酸多元醇酯, iii)脂环族二羧酸酯和iv)聚乙烯醚组成的组中的至少一种物质。

10

15. 权利要求 12 的润滑油, 其中脂肪酸多元醇酯为一种具有 2-6 个羟基的 C₅-C₁₀ 脂肪族多元醇与一种 C₃-C₂₂ 直链或支链饱和或不饱和脂肪酸的一种全部酯, 并且所述脂环族二羧酸酯由通式(4)表示,

15



20

其中, A 为一个环己烷环或环己烯环; X 为氢或甲基; R⁴ 和 R⁵ 相同或不同, 并且每个均独立代表一个 C₃-C₂₂ 直链或支链饱和或不饱和脂肪族一价烃基。

25

16. 一种冷冻机用工作液体组合物, 其含有(I)权利要求 1 的由通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯, 和(II)一种致冷剂。

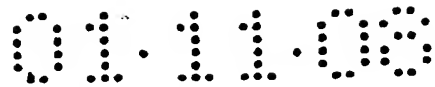
17. 一种冷冻机用工作液体组合物, 其含有:

(I) a)至少一种由通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯,

和

b)选自由i)脂肪酸多元醇酯, ii)邻苯二甲酸酯, iii)脂环族二羧酸

30



酯, iv)聚乙烯醚, v)烃油, 和vi)聚亚烷基二醇组成的组中的至少一种物质, 和

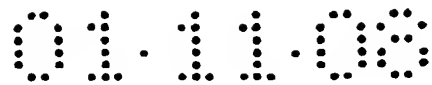
(II)一种致冷剂。

5 18. 一种润滑冷冻机的方法, 其包括使用权利要求 1-11 任一项的冷冻机用润滑油。

19. 一种润滑冷冻机的方法, 其包括使用权利要求 12-15 任一项的冷冻机用润滑油。

10 20. 权利要求 1-11 任一项的由通式(1)表示的一种脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯作为冷冻机用润滑油的应用。

15 21. 由 a)至少一种权利要求 1 的由通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯; 和 b)选自由i)脂肪酸多元醇酯, ii)邻苯二甲酸酯, iii)脂环族二羧酸酯, iv)聚乙烯醚, v)烃油, 和vi)聚亚烷基二醇组成的组中的至少一种物质组成的一种混合物作为一种冷冻机用润滑油的应用。



说明书

冷冻机用润滑油、冷冻机用工作液体组合物及 冷冻机的润滑方法

5

技术领域

本发明涉及一种汽车空调器、冷冻机、室内空调器和工业用大型冷冻机等压缩机用润滑油，并意图提供一种含有具有显著水解稳定性的支链羧酸单烷基酯的冷冻机用的低粘度润滑油。

10

背景技术

与普通的润滑油如机油、传动油、液压油和涡轮机油所要求的性能不同，由于在冷冻机内使用致冷剂，冷冻机的压缩机用油需要明显不同的性能。具体来讲，当酯类用作冷冻机的润滑油时，必要的性能包括润滑性以及致冷剂的互溶性、电绝缘性能和高度的水解稳定性。

15

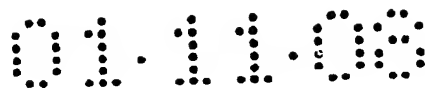
20

25

冷冻机用的常规致冷剂为氟里昂，如分子内含有一个或多个氯原子的那些，如 CFC-11(三氯一氟甲烷)、CFC-12(二氯二氟甲烷)和 HCFC-22(一氯二氟甲烷)。但是，有一点变得日趋明显，就是这类挥发性物质正在破坏臭氧层，并且是全球变暖的一个来源，对人类和地球环境产生多种有害影响，因此目前 CFC 被禁止生产，并且国际上承诺将逐步减少 HCFC 的水平。天然致冷剂如烃、二氧化碳和氨，以及氟里昂的替代物如 HFC-134a，正逐渐用作不含氯的致冷剂，它们将避免破坏臭氧层。

30

因为常规的含氯氟烃与矿物油系润滑油具有很好的互溶性，所以此类矿物油系润滑油用作冷冻机用的润滑油。冷冻机用润滑油在冷冻机系统中与从压缩机排出的致冷剂一起循环，因而含氯氟烃与矿物油系润滑油之间良好的互溶性就避免了致冷剂与润滑油分离。



然而，HFC-134a 等的氟里昂替代物 (氟代烃类)比含氯氟烃具有更高的分子极化性，因此它们与矿物油系润滑油的互溶性不好。致冷剂与润滑油之间的互溶性不好能够使致冷剂与润滑油在操作中产生分离，由于压缩机润滑不足而产生滞塞。

这导致使用具有良好的互溶性的聚二醇类(聚亚烷基二醇、聚醚)或酯作为润滑油与氟里昂替代物一起使用。但是，聚二醇类的电绝缘性能是一个问题，并且虽然它们可以用在汽车空调器中，但却不适合用在密封性冷冻机的压缩机内。

因为酯具有良好的电绝缘性能，因此它们能够用于多种用途。特别是新戊基多元醇和一价羧酸的酯(多元醇酯)实际上正在应用。

然而，在多元醇酯中，直链羧酸酯的水解稳定性不好，并且通过水解可将其分解，因此，正在应用的是支链羧酸与直链羧酸的混合酸的多元醇酯或支链羧酸的多元醇酯。尽管如此，其水解稳定性仍然不好，从而需要复杂的操作，如需要在装配和维修或修理冷冻机的过程中监测空气和湿度。因此，急需开发具有更好的水解稳定性的酯。特别是需要开发具有优良的电绝缘性能、与致冷剂更好的互溶性以及更好的水解稳定性的酯。

另一方面，人们通常使用脂肪族羧酸单酯如椰子油甲酯、月桂酸 2-乙基己酯、棕榈酸 2-乙基己酯和硬脂酸异丁酯作为金属加工油等的基础油。然而，此类脂肪族直链羧酸单酯的水解稳定性很差，并且其与氟里昂替代物的互溶性也不好，这使得它们不能用作冷冻机用的润滑油。

另外，考虑到目前全球变暖的问题，为减少作为变暖的一个主要原因的二氧化碳排放，人们已经开发了高效率的设备以满足不同类型

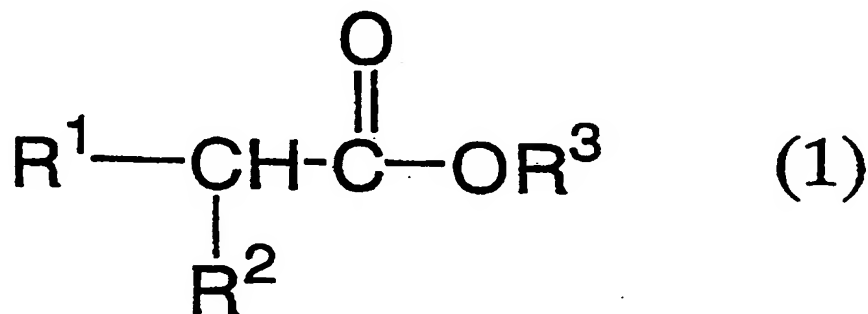
的冷冻机节能的需要。为减少此类设备中的能量损耗，对所使用的零件用材料进行了改进，而且降低润滑油的粘度以减少运行过程中的摩擦损失也变得非常关键。这种低粘度油的例子包括那些具有 32mm²/s(VG32)、15mm²/s(VG15)、10mm²/s(VG10)的运动粘度(40℃)的物质，有些甚至具有更低的粘度。因此，对具有更低粘度和更好的水解稳定性的酯的需求越来越强烈。

本发明的公开

按照上述，本发明的一个目的是提供一种克服了上述缺点的冷冻机用润滑油。本发明的一个特别的目的是提供一种具有优良水解稳定性的、低粘度的冷冻机用润滑油。

本发明人为实现上述的目的进行了广泛的研究，结果发现由特定的脂肪族饱和支链羧酸与特定的一元醇进行的酯化反应制备的某些脂肪族支链羧酸单烷基酯具有优良的水解稳定性、电绝缘性能以及与制冷剂的互溶性，并且也降低了冷冻机用润滑油的粘度，基于这些发现完成了本发明。

因此，本发明的冷冻机用润滑油包括至少一种由通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯，



其中，R¹为 C₁-C₁₈ 直链烷基或 C₃-C₁₈ 支链烷基；R²为氢、C₁-C₁₈ 直链烷基或 C₃-C₁₈ 支链烷基；条件是 R¹ 和 R² 表示的烷基中所包含的碳原子总数为 2-18 个，并且当 R² 为氢时，R¹ 为支链烷基；R³ 为 C₁-C₂₀ 直

01.11.08

链烷基、 C_3 - C_{20} 支链烷基或 C_3 - C_{10} 环烷基。

5 还发现当(I)至少一种由上述通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯与(II)一种常规的冷冻机用润滑油，如一种脂肪酸多元醇酯、一种邻苯二甲酸酯、一种脂环族二羧酸酯、一种聚乙烯醚、一种烃油、一种聚亚烷基二醇等一起使用时，会取得极好的效果。例如，以组分(I)和(II)为基础的润滑油获得了很好的水解稳定性，并且粘度降低。

10 因此，本发明还提供一种冷冻机用润滑油，其特征在于它含有一种由下述组分组成的混合物：

- a) 至少一种由通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯，和
- b) 至少一种选自由下述组分组成的组中的物质：
 - i)脂肪酸多元醇酯，
 - ii)邻苯二甲酸酯，
 - 15 iii)脂环族二羧酸酯，
 - iv)聚乙烯醚，
 - v)烃油，和
 - vi)聚亚烷基二醇，

20 其中，组分 a)与组分 b)的重量比为 0.5 : 99.5 至 99.5 : 0.5。

25 还发现本发明的冷冻机用润滑油，特别是其组分，即至少一种由上述通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基，具有良好的与致冷剂特别是氟代烃类致冷剂的互溶性，还发现至少一种此类酯与一种致冷剂特别是一种氟代烃类致冷剂的一种混合物可以用作冷冻机用工作液体。

30 因此，本发明还提供一种冷冻机用的工作液体组合物，其包含(I)至少一种由通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯和(II)一种致冷剂(特别是至少一种氟代烃类致冷剂)。



另外，本发明提供一种冷冻机用的工作液体组合物，其包含

(I) a)至少一种由上述通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯，和

5 b)至少一种选自由下列物质组成的组中的物质i)脂肪酸多元醇酯，ii)邻苯二甲酸酯，iii)脂环族二羧酸酯，iv)聚乙烯醚，v)烃油，和vi)聚亚烷基二醇，和

(II)一种致冷剂(特别是至少一种氟代烃类致冷剂)。

10 另外，本发明提供一种润滑冷冻机的方法，特别是一种使用至少一种氟代烃类致冷剂润滑冷冻机的方法，其特征是使用上述的冷冻机用润滑油。

15 另外，本发明提供使用一种由通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯作为冷冻机用润滑油，特别是作为使用致冷剂(特别是至少一种氟代烃类致冷剂)的冷冻机用润滑油。

20 同样地，本发明提供使用一种由下列物质组成的混合物作为冷冻机用润滑油，特别是作为使用致冷剂(特别是至少一种氟代烃类致冷剂)的冷冻机用润滑油：

a) 至少一种由通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯；和

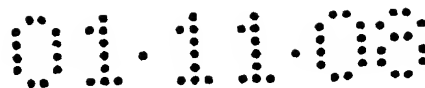
b) 至少一种选自由下列物质组成的组中的组分：i)脂肪酸多元醇酯，ii)邻苯二甲酸酯，iii)脂环族二羧酸酯，iv)聚乙烯醚，v)烃油，和vi)聚亚烷基二醇。

25 附图的简要说明

图 1 为本发明中使用的冷冻机的示意图。

30 本发明详述

以下将详细说明本发明的冷冻机用润滑油(下文称“冷冻机油”)



的组分。

由通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯

本发明的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯由上述的通式(1)表示。

5

在通式(1)中,由 R^1 和 R^2 所表示的烷基的碳原子总数优选为 2-13,并且在这种情况下, R^3 优选为 C_3-C_{12} 直链或支链烷基。

10

也优选其中 R^1 和 R^2 为 C_1-C_{17} 直链烷基或 C_3-C_{18} 支链烷基的通式(1)的酯。

15

特别地,也优选其中 R^1 和 R^2 的一个为 C_1-C_5 直链烷基或 C_3-C_5 支链烷基, R^1 和 R^2 的另一个为 C_1-C_{17} (特别是 C_1-C_9) 直链烷基或 C_3-C_{17} (特别是 C_3-C_9) 支链烷基的通式(1)的酯。

20

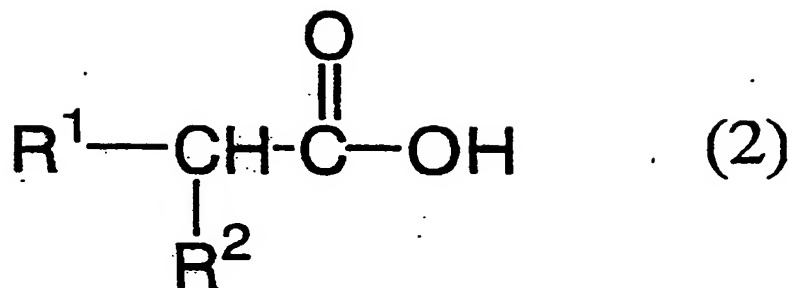
本发明的上述由通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯(下文称“本酯”)可以通过多种方法制备。例如,可以通过一种对应的羧酸和一种对应的醇的酯化反应(脱水缩合反应)、一种对应的酰卤与一种对应的醇发生的脱卤化氢反应和一种酯交换反应等制备一种此类酯。

25

本酯也可以通过一种脂肪族不饱和支链羧酸的一种对应的烷基酯、一种脂肪族饱和支链羧酸的链烯基酯或一种脂肪族不饱和支链羧酸的烷基或链烯基酯的加氢反应制备。

30

一般来讲,本酯由一种对应的羧酸与一种对应的醇的酯化反应制备。更具体来说,本酯可以通过一种公知的方法,优选在一种惰性气体氛如氮气中、存在或不存在一种酯化催化剂、加热并搅拌的条件下,由一种通式(3)表示的一元醇与一种由通式(2)表示的脂肪族饱和支链羧酸发生酯化反应来制备,



通式(2)中, R^1 和 R^2 的定义同上,



通式(3)中, R^3 的定义同上。

15 在本发明中, R^1 和 R^2 为由一种由通式(2)表示的脂肪族饱和支链羧酸衍生而来的基团, 并且 R^1 表示 C_1 - C_{18} 直链烷基或 C_3 - C_{18} 直链烷基, R^2 表示氢、 C_1 - C_{18} 直链烷基或 C_3 - C_{18} 支链烷基, 条件是由 R^1 和 R^2 表示的烷基中的碳原子总数为 2-18。

由通式(2)表示的脂肪族饱和支链羧酸

20 由通式(2)表示的脂肪族饱和支链羧酸的例子包括异丁酸(2-甲基丙酸)、2-甲基丁酸、3-甲基丁酸、异己酸、2-乙基丁酸、2,3-二甲基丁酸、2-甲基戊酸、异庚酸、2-甲基己酸、2-乙基戊酸、2,4-二甲基戊酸、3-甲基己酸、5-甲基己酸、异辛酸、2-乙基己酸、2-甲基庚酸、2-丙基戊酸、异壬酸、2-甲基辛酸、2-乙基庚酸、3,5,5-三甲基己酸、异
25 癸酸、2-乙基辛酸、2-甲基壬酸、异十一酸、异十二酸、异十三酸、异十四酸、2-戊基壬酸、异十五酸、异十六酸、2-己基癸酸、异十七酸、异十八酸、异十九酸和异二十酸。

30 优选推荐 C_4 - C_{15} 支链羧酸, 如异丁酸、2-甲基丁酸、3-甲基丁酸、异己酸、2-乙基丁酸、2,3-二甲基丁酸、2-甲基戊酸、异庚酸、2-甲基

01.11.08

己酸、2-乙基戊酸、2,4-二甲基戊酸、3-甲基己酸、5-甲基己酸、异辛酸、2-乙基己酸、2-甲基庚酸、2-丙基戊酸、异壬酸、2-甲基辛酸、2-乙基庚酸、3,5,5-三甲基己酸、异癸酸、2-乙基辛酸、2-甲基壬酸、异十一酸、异十二酸、异十三酸、异十四酸、2-戊基壬酸和异十五酸。

5

另外，脂肪酸的混合物如 Cekanoic C8 酸(埃克森化学公司[Exxon Chemical]的产品)、Cekanoic C10 酸(埃克森化学公司的产品)和 Cekanoic C13 酸(埃克森化学公司的产品)也可以用作由通式(2)表示的脂肪族饱和和支链羧酸。

10

上述的由通式(2)表示的脂肪族饱和和支链羧酸可以单独使用或其至少两种一起使用。

15

为获得一种具有更好的水解稳定性和与致冷剂互溶性的酯，优选使用一种在羧基的 α 位带有两个烷基的脂肪族饱和和支链羧酸，即一种支链羧酸，其中 R^1 和 R^2 表示 C_1 - C_{17} 直链烷基或 C_3 - C_{17} 支链烷基。

20

还特别优选使用其中 R^1 和 R^2 的一个为 C_1 - C_5 直链烷基或 C_3 - C_5 支链烷基， R^1 和 R^2 的另一个为 C_1 - C_{17} ，更优选 C_1 - C_9 的直链烷基或 C_3 - C_{17} ，更优选 C_3 - C_9 的支链烷基的支链羧酸。

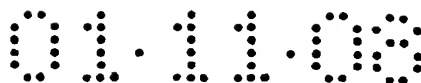
25

具体来讲，优选异丁酸、2-甲基丁酸、2-乙基丁酸、2,3-二甲基丁酸、2-甲基戊酸、2-甲基己酸、2-乙基戊酸、2,4-二甲基戊酸、2-乙基己酸、2-甲基庚酸、2-丙基戊酸、2-乙基辛酸、2-甲基壬酸和 2-戊基壬酸。特别地，由于具有较低金属腐蚀性能而推荐 2-乙基己酸。

由通式(3)表示的一元醇

30

另一方面，本发明中的 R^3 为由通式(3)表示的一元醇衍生而来的基团。其实例包括 C_1 - C_{20} (特别是 C_3 - C_{12})直链烷基、 C_3 - C_{20} (特别是 C_3 - C_{12})支链烷基或 C_3 - C_{10} (特别是 C_6 - C_8)环烷基。



R^3 的具体例子包括异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、异己基、异庚基、2-甲基己基、2-乙基己基、1-甲基庚基、2-甲基庚基、异辛基、异壬基、3,5,5-三甲基己基、2,6-二甲基-4-庚基、异癸基、异十一烷基、异十二烷基、异十三烷基、异十四烷基、异十五烷基、异十六烷基、异十七烷基、异十八烷基、异十九烷基、异二十烷基、甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二十烷基、环己基、甲基环己基和二甲基环己基。特别优选的 R^3 的例子包括 C_3 - C_{12} 直链或支链(特别是支链)烷基或 C_6 - C_8 环烷基(特别是 C_3 - C_{12} 直链或支链烷基), 如异丁基、仲丁基、环己基、正庚基、异庚基、2-乙基己基、1-甲基庚基、异辛基、异壬基、3,5,5-三甲基己基、2,6-二甲基-4-庚基、异癸基和异十一烷基。

由通式(3)表示的一元醇的例子包括 C_1 - C_{20} 直链醇、 C_3 - C_{20} 支链醇和 C_3 - C_{10} 环烷醇。

直链醇的具体例子包括甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇、正十一醇、正十二醇、正十三醇、正十四醇、正十五醇、正十六醇、正十八醇、正十九醇、正二十醇等等。

支链醇的具体例子包括异丙醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异戊醇、异己醇、异庚醇、2-甲基己醇、2-乙基己醇、1-甲基庚醇、2-甲基庚醇、异辛醇、异壬醇、3,5,5-三甲基己醇、2,6-二甲基-4-庚醇、异癸醇、异十一醇、异十二醇、异十三醇、异十四醇、异十五醇、异十六醇、异十八醇、异十九醇和异二十醇等等。

环烷醇的具体例子包括环己醇、甲基环己醇、二甲基环己醇等等。



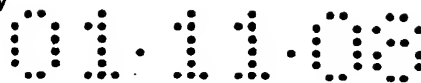
在上述醇中，直链醇和环烷醇由于其具有更好的润滑性而优选，其优选的例子包括 C_3 - C_{12} 直链醇和 C_6 - C_8 环烷醇，如正丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇、正十一醇、正十二醇和环己醇。

另一方面，考虑更好的致冷剂互溶性和水解稳定性，优选支链醇。其优选的实例包括 C_3 - C_{12} 支链醇，如异丙醇、异丁醇、仲丁醇、异庚醇、2-乙基己醇、1-甲基庚醇、异辛醇、异壬醇、3,5,5-三甲基己醇、2,6-二甲基-4-庚醇、异癸醇和异十一醇。

考虑冷冻机油所需要的物理性能，如润滑性、致冷剂互溶性、水解稳定性和电绝缘性能的平衡，更优选通式(3)表示的醇为 C_3 - C_{12} 直链或支链(优选支链)醇或 C_6 - C_8 环烷醇，如异丙醇、异丁醇、仲丁醇、环己醇、正庚醇、异庚醇、2-乙基己醇、1-甲基庚醇、异辛醇、异壬醇、3,5,5-三甲基己醇、2,6-二甲基-4-庚醇、异癸醇和异十一醇。

由通式(3)表示的醇可以独立发生酯化反应或以其至少两种的混合物形式发生酯化反应。

醇的此类混合物的具体例子包括异丁醇/2-乙基己醇、异丁醇/正辛醇、异丁醇/异壬醇、异丁醇/3,5,5-三甲基己醇、异丁醇/异癸醇、异丁醇/正癸醇、异丁醇/正十一醇、异丁醇/异十一醇、异丁醇/正十二醇、2-乙基己醇/正辛醇、2-乙基己醇/异壬醇、2-乙基己醇/3,5,5-三甲基己醇、2-乙基己醇/异癸醇、2-乙基己醇/正癸醇、2-乙基己醇/正十一醇、2-乙基己醇/异十一醇、2-乙基己醇/正十二醇、正辛醇/异壬醇、正辛醇/3,5,5-三甲基己醇、正辛醇/异癸醇、正辛醇/正癸醇、正辛醇/正十一醇、正辛醇/异十一醇、正辛醇/正十二醇、异壬醇/3,5,5-三甲基己醇、异壬醇/异癸醇、异壬醇/正癸醇、异壬醇/正十一醇、异壬醇/异十一醇、异壬醇/正十二醇、3,5,5-三甲基己醇/异癸醇、3,5,5-三甲基己醇/正癸



醇、3,5,5-三甲基己醇/正十一醇、3,5,5-三甲基己醇/异十一醇和 3,5,5-三甲基己醇/正十二醇。

5 当使用至少两种醇，特别是两种醇的混合物时，其混合的摩尔比为 95 : 5 至 5 : 95，优选 90: 10 至 10: 90，更优选 70: 30 至 30: 70。

当致冷剂互溶性、水解稳定性和润滑性的平衡特别重要时，优选一种直链醇与一种支链醇结合使用。

10 当一种直链醇与一种支链醇结合使用时，为获得更好的致冷剂互溶性和水解稳定性，建议一种 C_{12} - C_{20} 直链醇的含量为醇总量的 5-50 摩尔%。

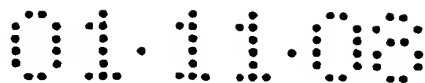
15 酯化反应

在进行酯化反应的过程中，起始物质的用量为：每当量通式(2)表示的羧酸，通式(3)表示的醇的用量例如为 1-1.5 当量，优选 1.05-1.2 当量。

20 本酯也可以通过酯交换反应制备，其中用所说的羧酸的一种低级醇酯和/或通式(3)表示的一种醇的一种 C_1 - C_4 低级链烷酸酯，如所说醇的一种乙酸酯或一种丙酸酯代替通式(2)表示的羧酸或通式(3)表示的醇。

25 优选在酯化反应中使用的酸和醇组分尽可能不含有杂质。杂质包括金属化合物、含杂原子的化合物(如含硫化合物、含氮化合物和含磷化合物)和含氧化合物(如过氧化物和羰基化合物)。

30 酯化反应催化剂的例子包括路易斯酸、碱金属和磺酸。路易斯酸的具体例子包括铝衍生物、锡衍生物和钛衍生物。碱金属的具体例子



包括醇钠和醇钾。磺酸的具体例子包括对甲苯磺酸、甲磺酸和硫酸。也可以使用酸性离子交换树脂。其中，优选钛酸四(C₃-C₈)烷基酯、氧化钛、C₁-C₄醇钠、氢氧化钠、C₃-C₁₂脂肪酸锡和氧化锡。相对于通式(2)表示的羧酸和通式(3)表示的醇的总量，这些物质的用量可以是例如

5 0.05-1 重量%。

酯化反应的温度可以为 100-230℃，并且反应通常在 3-30 个小时内完成。

10 在酯化过程中，可以使用一种带水剂如苯、甲苯、二甲苯和环己烷以加速蒸馏除去反应生成的水。

由于因在酯化反应过程中起始物料、形成的酯和有机溶剂(带水剂)的氧化降解而产生的含氧化合物如氧化物、过氧化物和羰基化合物会对吸水性、水解稳定性和电绝缘性能产生不利的影响，因此反应优选在氮气或其它惰性气体氛下或在一种惰性气体流中进行。

15

反应完成后，减压或常压蒸馏除去过量的起始物料。然后通过常规纯化方法，如液-液萃取、减压蒸馏、用活性炭进行吸附处理等提纯生成的酯。

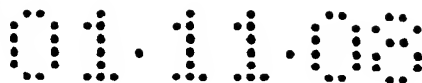
20

根据制备方法的不同，得到的酯有时可能会受到多种杂质的污染。此类杂质包括酸性化合物、金属化合物(有机金属化合物和无机金属化合物)、含杂原子的化合物(如含硫化合物、含氮化合物和含磷化合物)和含氧化合物(如过氧化物和羰基化合物)。这样的杂质会导致水解稳定性、电绝缘性能和热稳定性不好，并且可能还会引起金属部件的污染或产生淤渣。

25

除去酸性化合物的方法的实例包括通过蒸馏、用碱完全中和并用水完全洗涤以及使用能够有效除酸的吸附剂纯化分离未反应的起始

30



酸。至于金属化合物的除去方法，则是在选择性水解后通过过滤除去金属催化剂，然后选择性地使用能够有效除去金属的吸附剂对产物进行纯化处理。用于中和的碱金属可以通过用水完全洗涤除去，然后选择性地使用能够有效除去金属的吸附剂纯化产物。至于除去杂原子化合物的方法，可以提出的是用碱进行充分中和并用水洗涤以除去含硫的催化剂和含磷的催化剂，并用能够有效除去杂原子的吸附剂进行精制。除去过氧化物和羰基化合物的方法的实例包括用金属氢化物如硼氢化钠和氢化铝锂进行还原处理。

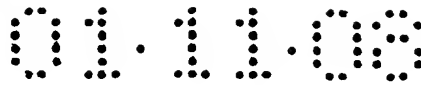
纯化时使用的具体吸附剂的例子包括天然的和合成的吸附剂，如活性炭、活性氧化铝、硅胶、硅铝、活性白土、沸石、氧化镁、氧化钙、硅藻土和水滑石，以及非磺酸系的离子交换树脂、合成水滑石和类似的合成吸附剂。尽管吸附剂的用量将根据其类型而变化，但通常推荐其用量为相对于酯的理论产量的 0.01-5 重量%，优选 0.05-5 重量%。

特别地，通过使用一种或多种选自活性炭、活性氧化铝、硅胶、活性白土、沸石、水滑石、非磺酸系的离子交换树脂和合成水滑石的组中的吸附剂，在室温至 110℃，优选室温至 90℃下精制的酯具有以下性能 a)至 h)，并特别适合用作冷冻机用润滑油。

a) 建议本酯的总酸值不超过 0.1mgKOH/g，优选不超过 0.05 mgKOH/g，更优选不超过 0.03mgKOH/g。总酸值不超过 0.1mgKOH/g 将更容易获得良好的水解稳定性和最小的对金属腐蚀性。

b) 建议本酯的按 JIS-K-2272 定义的灰分含量或硫酸化灰分含量不超过 30ppm，优选不超过 10ppm，更优选不超过 5ppm。灰分含量或硫酸化灰分含量不超过 30ppm 将更容易获得更好的水解稳定性和热稳定性。

c) 建议本酯的硫含量不超过 50ppm，优选不超过 30ppm，更优选不超过 10ppm。硫含量不超过 50ppm 将容易地获得更好的水解稳定



性和热稳定性。

d) 建议本酯的磷含量不超过 50ppm, 优选不超过 30ppm, 更优选不超过 10ppm。磷含量不超过 50ppm 将容易地获得更好的水解稳定性和热稳定性。

5 e) 建议本酯的羟值不超过 5mgKOH/g, 优选不超过 3mgKOH/g。羟值不超过 5mgKOH/g 将容易地使酯具有更低的吸湿性, 并将获得更好的水解稳定性和电绝缘性能。

10 f) 建议本酯的过氧化物值不超过 1.0 毫当量/千克, 优选不超过 0.5 毫当量/千克。过氧化物值不超过 1.0 毫当量/千克将倾向于获得更好的热稳定性。

g) 建议本酯的羰基值不超过 5.0, 优选不超过 3.0, 并更优选不超过 1.0。羰基值不超过 5.0 将产生更好的热稳定性。

h) 建议本酯的色调为其黑氏色值不超过 100, 优选不超过 50, 并更优选不超过 30。黑氏色值不超过 100 将产生更好的热稳定性。

15

本酯

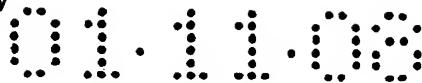
以上述方式制备的本酯的具体例子包括选自由下列物质组成的组中的至少一种: 异丁酸异丙酯、异丁酸异丁酯、异丁酸仲丁酯、异丁酸异戊酯、异丁酸环己酯、异丁酸异庚酯、异丁酸 2-乙基己酯、异丁酸 1-甲基庚酯、异丁酸异辛酯、异丁酸异壬酯、异丁酸 3,5,5-三甲基己酯、异丁酸 2,6-二甲基-4-庚酯、异丁酸异癸酯、异丁酸异十一酯、异丁酸正丙酯、异丁酸正丁酯、异丁酸正戊酯、异丁酸正己酯、异丁酸正庚酯、异丁酸正辛酯、异丁酸正壬酯、异丁酸正癸酯、异丁酸正十一酯、异丁酸正十二酯、2-甲基丁酸异丙酯、2-甲基丁酸异丁酯、2-甲基丁酸仲丁酯、2-甲基丁酸异戊酯、2-甲基丁酸环己酯、2-甲基丁酸异庚酯、2-甲基丁酸 2-乙基己酯、2-甲基丁酸 1-甲基庚酯、2-甲基丁酸异辛酯、2-甲基丁酸异壬酯、2-甲基丁酸 3,5,5-三甲基己酯、2-甲基丁酸 2,6-二甲基-4-庚酯、2-甲基丁酸异癸酯、2-甲基丁酸异十一酯、2-甲基丁酸正丙酯、2-甲基丁酸正丁酯、2-甲基丁酸正戊酯、2-甲基丁酸正己酯、2-甲基丁酸正庚酯、2-甲基丁酸正辛酯、2-甲基丁酸正壬

01.11.08

酯、2-甲基丁酸正癸酯、2-甲基丁酸正十一酯、2-甲基丁酸正十二酯、
 2-乙基丁酸异丙酯、2-乙基丁酸异丁酯、2-乙基丁酸仲丁酯、2-乙基丁
 酸异戊酯、2-乙基丁酸环己酯、2-乙基丁酸异庚酯、2-乙基丁酸 2-乙
 基己酯、2-乙基丁酸 1-甲基庚酯、2-乙基丁酸异辛酯、2-乙基丁酸异
 壬酯、2-乙基丁酸 3,5,5-三甲基己酯、2-乙基丁酸 2,6-二甲基-4-庚酯、
 2-乙基丁酸异癸酯、2-乙基丁酸异十一酯、2-乙基丁酸正丙酯、2-乙基
 丁酸正丁酯、2-乙基丁酸正戊酯、2-乙基丁酸正己酯、2-乙基丁酸正
 庚酯、2-乙基丁酸正辛酯、2-乙基丁酸正壬酯、2-乙基丁酸正癸酯、2-
 乙基丁酸正十一酯、2-乙基丁酸正十二酯、2,3-二甲基丁酸异丙酯、2,3-
 二甲基丁酸异丁酯、2,3-二甲基丁酸仲丁酯、2,3-二甲基丁酸异戊酯、
 2,3-二甲基丁酸环己酯、2,3-二甲基丁酸异庚酯、2,3-二甲基丁酸 2-乙
 基己酯、2,3-二甲基丁酸 1-甲基庚酯、2,3-二甲基丁酸异辛酯、2,3-二
 甲基丁酸异壬酯、2,3-二甲基丁酸 3,5,5-三甲基己酯、2,3-二甲基丁酸
 2,6-二甲基-4-庚酯、2,3-二甲基丁酸异癸酯、2,3-二甲基丁酸异十一酯、
 2,3-二甲基丁酸正丙酯、2,3-二甲基丁酸正丁酯、2,3-二甲基丁酸正戊
 酯、2,3-二甲基丁酸正己酯、2,3-二甲基丁酸正庚酯、2,3-二甲基丁酸
 正辛酯、2,3-二甲基丁酸正壬酯、2,3-二甲基丁酸正癸酯、2,3-二甲基
 丁酸正十一酯、2,3-二甲基丁酸正十二酯、2-甲基戊酸异丙酯、2-甲基
 戊酸异丁酯、2-甲基戊酸仲丁酯、2-甲基戊酸异戊酯、2-甲基戊酸环
 己酯、2-甲基戊酸异庚酯、2-甲基戊酸 2-乙基己酯、2-甲基戊酸 1-甲
 基庚酯、2-甲基戊酸异辛酯、2-甲基戊酸异壬酯、2-甲基戊酸 3,5,5-三
 甲基己酯、2-甲基戊酸 2,6-二甲基-4-庚酯、2-甲基戊酸异癸酯、2-甲
 基戊酸异十一酯、2-甲基戊酸正丙酯、2-甲基戊酸正丁酯、2-甲基戊
 酸正戊酯、2-甲基戊酸正己酯、2-甲基戊酸正庚酯、2-甲基戊酸正辛
 酯、2-甲基戊酸正壬酯、2-甲基戊酸正癸酯、2-甲基戊酸正十一酯、2-
 甲基戊酸正十二酯、2-甲基己酸异丙酯、2-甲基己酸异丁酯、2-甲基
 己酸仲丁酯、2-甲基己酸异戊酯、2-甲基己酸环己酯、2-甲基己酸异
 庚酯、2-甲基己酸 2-乙基己酯、2-甲基己酸 1-甲基庚酯、2-甲基己酸
 异辛酯、2-甲基己酸异壬酯、2-甲基己酸 3,5,5-三甲基己酯、2-甲基己
 酸 2,6-二甲基-4-庚酯、2-甲基己酸异癸酯、2-甲基己酸异十一酯、2-



甲基己酸正丙酯、2-甲基己酸正丁酯、2-甲基己酸正戊酯、2-甲基己
 酸正己酯、2-甲基己酸正庚酯、2-甲基己酸正辛酯、2-甲基己酸正壬
 酯、2-甲基己酸正癸酯、2-甲基己酸正十一酯、2-甲基己酸正十二酯、
 2-乙基戊酸异丙酯、2-乙基戊酸异丁酯、2-乙基戊酸仲丁酯、2-乙基戊
 5 酸异戊酯、2-乙基戊酸环己酯、2-乙基戊酸异庚酯、2-乙基戊酸 2-乙
 基己酯、2-乙基戊酸 1-甲基庚酯、2-乙基戊酸异辛酯、2-乙基戊酸异
 壬酯、2-乙基戊酸 3,5,5-三甲基己酯、2-乙基戊酸 2,6-二甲基-4-庚酯、
 2-乙基戊酸异癸酯、2-乙基戊酸异十一酯、2-乙基戊酸正丙酯、2-乙基
 10 戊酸正丁酯、2-乙基戊酸正戊酯、2-乙基戊酸正己酯、2-乙基戊酸正
 庚酯、2-乙基戊酸正辛酯、2-乙基戊酸正壬酯、2-乙基戊酸正癸酯、2-
 乙基戊酸正十一酯、2-乙基戊酸正十二酯、2,4-二甲基戊酸异丙酯、2,4-
 二甲基戊酸异丁酯、2,4-二甲基戊酸仲丁酯、2,4-二甲基戊酸异戊酯、
 2,4-二甲基戊酸环己酯、2,4-二甲基戊酸异庚酯、2,4-二甲基戊酸 2-乙
 15 基己酯、2,4-二甲基戊酸 1-甲基庚酯、2,4-二甲基戊酸异辛酯、2,4-二
 甲基戊酸异壬酯、2,4-二甲基戊酸 3,5,5-三甲基己酯、2,4-二甲基戊酸
 2,6-二甲基-4-庚酯、2,4-二甲基戊酸异癸酯、2,4-二甲基戊酸异十一酯、
 2,4-二甲基戊酸正丙酯、2,4-二甲基戊酸正丁酯、2,4-二甲基戊酸正戊
 20 酯、2,4-二甲基戊酸正己酯、2,4-二甲基戊酸正庚酯、2,4-二甲基戊酸
 正辛酯、2,4-二甲基戊酸正壬酯、2,4-二甲基戊酸正癸酯、2,4-二甲基
 戊酸正十一酯、2,4-二甲基戊酸正十二酯、2-乙基己酸异丙酯、2-乙基
 己酸异丁酯、2-乙基己酸仲丁酯、2-乙基己酸异戊酯、2-乙基己酸环
 己酯、2-乙基己酸异庚酯、2-乙基己酸 2-乙基己酯、2-乙基己酸 1-甲
 25 基庚酯、2-乙基己酸异辛酯、2-乙基己酸异壬酯、2-乙基己酸 3,5,5-三
 甲基己酯、2-乙基己酸 2,6-二甲基-4-庚酯、2-乙基己酸异癸酯、2-乙
 基己酸异十一酯、2-乙基己酸正丙酯、2-乙基己酸正丁酯、2-乙基己
 酸正戊酯、2-乙基己酸正己酯、2-乙基己酸正庚酯、2-乙基己酸正辛
 30 酯、2-乙基己酸正壬酯、2-乙基己酸正癸酯、2-乙基己酸正十一酯、2-
 乙基己酸正十二酯、2-甲基庚酸异丙酯、2-甲基庚酸异丁酯、2-甲基
 庚酸仲丁酯、2-甲基庚酸异戊酯、2-甲基庚酸环己酯、2-甲基庚酸异
 庚酯、2-甲基庚酸 2-乙基己酯、2-甲基庚酸 1-甲基庚酯、2-甲基庚酸



异辛酯、2-甲基庚酸异壬酯、2-甲基庚酸 3,5,5-三甲基己酯、2-甲基庚酸 2,6-二甲基-4-庚酯、2-甲基庚酸异癸酯、2-甲基庚酸异十一酯、2-甲基庚酸正丙酯、2-甲基庚酸正丁酯、2-甲基庚酸正戊酯、2-甲基庚酸正己酯、2-甲基庚酸正庚酯、2-甲基庚酸正辛酯、2-甲基庚酸正壬酯、2-甲基庚酸正癸酯、2-甲基庚酸正十一酯、2-甲基庚酸正十二酯、2-丙基戊酸异丙酯、2-丙基戊酸异丁酯、2-丙基戊酸仲丁酯、2-丙基戊酸异戊酯、2-丙基戊酸环己酯、2-丙基戊酸异庚酯、2-丙基戊酸 2-乙基己酯、2-丙基戊酸 1-甲基庚酯、2-丙基戊酸异辛酯、2-丙基戊酸异壬酯、2-丙基戊酸 3,5,5-三甲基己酯、2-丙基戊酸 2,6-二甲基-4-庚酯、2-丙基戊酸异癸酯、2-丙基戊酸异十一酯、2-丙基戊酸正丙酯、2-丙基戊酸正丁酯、2-丙基戊酸正戊酯、2-丙基戊酸正己酯、2-丙基戊酸正庚酯、2-丙基戊酸正辛酯、2-丙基戊酸正壬酯、2-丙基戊酸正癸酯、2-丙基戊酸正十一酯、2-丙基戊酸正十二酯、2-乙基辛酸异丙酯、2-乙基辛酸异丁酯、2-乙基辛酸仲丁酯、2-乙基辛酸异戊酯、2-乙基辛酸环己酯、2-乙基辛酸异庚酯、2-乙基辛酸 2-乙基己酯、2-乙基辛酸 1-甲基庚酯、2-乙基辛酸异辛酯、2-乙基辛酸异壬酯、2-乙基辛酸 3,5,5-三甲基己酯、2-乙基辛酸 2,6-二甲基-4-庚酯、2-乙基辛酸异癸酯、2-乙基辛酸异十一酯、2-乙基辛酸正丙酯、2-乙基辛酸正丁酯、2-乙基辛酸正戊酯、2-乙基辛酸正己酯、2-乙基辛酸正庚酯、2-乙基辛酸正辛酯、2-乙基辛酸正壬酯、2-乙基辛酸正癸酯、2-乙基辛酸正十一酯、2-乙基辛酸正十二酯、2-甲基壬酸异丙酯、2-甲基壬酸异丁酯、2-甲基壬酸仲丁酯、2-甲基壬酸异戊酯、2-甲基壬酸环己酯、2-甲基壬酸异庚酯、2-甲基壬酸 2-乙基己酯、2-甲基壬酸 1-甲基庚酯、2-甲基壬酸异辛酯、2-甲基壬酸异壬酯、2-甲基壬酸 3,5,5-三甲基己酯、2-甲基壬酸 2,6-二甲基-4-庚酯、2-甲基壬酸异癸酯、2-甲基壬酸异十一酯、2-甲基壬酸正丙酯、2-甲基壬酸正丁酯、2-甲基壬酸正戊酯、2-甲基壬酸正己酯、2-甲基壬酸正庚酯、2-甲基壬酸正辛酯、2-甲基壬酸正壬酯、2-甲基壬酸正癸酯、2-甲基壬酸正十一酯和 2-甲基壬酸正十二酯。

上述酯中，考虑到更好的水解稳定性和更低的金属腐蚀性，推荐

01.11.08

使用 2-乙基己酸的 C_3 - C_{12} 直链或支链烷基酯或 C_6 - C_8 环烷基酯，如 2-乙基己酸异丙酯、2-乙基己酸异丁酯、2-乙基己酸仲丁酯、2-乙基己酸异戊酯、2-乙基己酸环己酯、2-乙基己酸异庚酯、2-乙基己酸 2-乙基己酯、2-乙基己酸 1-甲基庚酯、2-乙基己酸异辛酯、2-乙基己酸异壬酯、2-乙基己酸 3,5,5-三甲基己酯、2-乙基己酸 2,6-二甲基-4-庚酯、2-乙基己酸异癸酯、2-乙基己酸异十一酯、2-乙基己酸正丙酯、2-乙基己酸正丁酯、2-乙基己酸正戊酯、2-乙基己酸正己酯、2-乙基己酸正庚酯、2-乙基己酸正辛酯、2-乙基己酸正壬酯、2-乙基己酸正癸酯、2-乙基己酸正十一酯和 2-乙基己酸正十二酯等等。

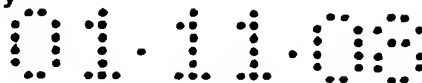
另外，在此类 2-乙基己酸酯中，考虑到优良的致冷剂互溶性和电绝缘性能，推荐使用选自以下物质组成的组中的至少一种：2-乙基己酸异丙酯、2-乙基己酸异丁酯、2-乙基己酸仲丁酯、2-乙基己酸环己酯、2-乙基己酸正庚酯、2-乙基己酸异庚酯、2-乙基己酸 2-乙基己酯、2-乙基己酸 1-甲基庚酯、2-乙基己酸异辛酯、2-乙基己酸异壬酯、2-乙基己酸 3,5,5-三甲基己酯、2-乙基己酸 2,6-二甲基-4-庚酯、2-乙基己酸异癸酯和 2-乙基己酸异十一酯。

推荐使用体积电阻率为 $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 或以上的本发明酯，优选 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 或以上，更优选 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 或以上。体积电阻率低于 $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 不可能得到良好的电绝缘性能。

优选本发明的酯与致冷剂的分离温度为 10°C 或以下，特别是 0°C 或以下，并更优选 -10°C 或以下。

本发明酯在 40°C 下的运动粘度为 0.5 - $15 \text{ mm}^2/\text{s}$ ，优选在 40°C 下为 0.5 - $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。

一般来讲，在有水存在的情况下，将酯暴露于高温下将使其分解为相应的羧酸和醇。而在压缩机的运转过程中，由于磨擦而使润滑油



暴露于非常高的温度下是公知的。冷冻机系统中存在的水可能会导致用作润滑油的酯的水解。人们认为在酯的热处理后总酸值的上升极小是水解受到抑制和更高的稳定性的标志。通过该方法进行比较，可以用作低粘度冷冻机用润滑油的多元醇酯的总酸值的上升越大，浸入油中的铁片的重量变化越大，并且由于金属如铁、铜和铝的表面受到腐蚀而引起外观发生变化。

相反，本酯对水解的耐受力足够强，这使得其酸值的上升很小，并且由于铁和铜的表面腐蚀而引起的外观变化很少。

本酯与其它基础油的结合使用

本发明的冷冻机用润滑油可以与至少一种其它基础油(下文称“并用油”)混合以制备一种冷冻机用润滑油，只要本发明的效果不会因此受到损害即可。

由通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯(a)与并用油(b)的用量比为(a):(b)=0.5:99.5 至 99.5:0.5，优选(a):(b)=5:95 至 95:5，并更优选(a):(b)=15:85 至 85:15。

并用油的例子包括选自由下列物质组成的组中的一种或多种：(b1)烃油，(b2)本酯以外的有机酸酯，(b3)聚亚烷基二醇，(b4)聚乙烯醚，(b5)聚苯醚，(b6)烷基苯基醚和(b7)硅酮油。以下将对其进行详细说明。

(b1)烃油

烃油的实例包括精制的石油产品，如(b1-1)烃油(矿物油)，(b1-2)聚 α -烯烃，(b1-3)聚丁烯，(b1-4)烷基苯，(b1-5)烷基萘，(b1-6)通过费-托方法获得的异构化的烃，以及类似的合成烃油。

(b1-1)矿物油的例子包括溶剂精制的矿物油、加氢处理的矿物油和蜡异构化油，通常它们的运动粘度(100℃)为 1.0-40mm²/s，优选 2.0-



30mm²/s。

5 (b1-2)聚 α -烯烃的例子包括 C₂-C₁₆ 的 α -烯烃(如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯或 1-十六烯等)的聚合物和共聚物, 其运动粘度(100℃)为 1.0-40 mm²/s, 并且粘度指数至少为 100。特别优选运动粘度(100℃)为 2.0-30 mm²/s, 粘度指数至少为 120 的那些。

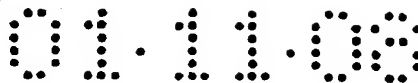
10 (b1-3)聚丁烯的例子包括通过异丁烯聚合得到的那些和通过异丁烯与正丁烯共聚得到的那些。可以从中举出许多具有 2.0 和 6000mm²/s 的运动粘度(100℃)的物质。

15 (b1-4)烷基苯的例子包括 C₁-C₄₀ 直链或支链烷基取代的单烷基苯、二烷基苯、三烷基苯和四烷基苯等, 其分子量为 200-450。优选具有一个或两个烷基其中烷基具有 1-20 个碳原子的那些, 因为作为冷冻机用油, 它们具有长期稳定性。对于具有长期稳定性的冷冻机用油, 支链烷基是优选的。具体的烷基包括甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、
20 正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二十烷基、异丙基、异丁基、异戊基、异己基、异庚基、异辛基、异壬基、异癸基、异十一烷基、异十二烷基、异十三烷基、异十四烷基、异十五烷基、异十六烷基、异十七烷基、异十八烷基、异十九烷基和异二十烷基。

25 (b1-5)烷基萘的例子包括一烷基萘和二烷基萘, 其中烷基为 C₁-C₃₀ 直链或支链烷基。

(b2)本酯以外的有机酸酯

30 本酯以外的有机酸酯的例子包括(b2-1)脂肪族饱和直链羧酸单酯, (b2-2)脂肪族二元羧酸酯, (b2-3)芳香族多元羧酸酯, (b2-4)脂环



族二羧酸酯, (b2-5)脂肪酸多元醇酯和(b2-6)其它酯。

(b2-1)脂肪族饱和直链羧酸单酯的例子包括 C_3-C_{18} 直链一元羧酸和 C_3-C_{22} 直链或支链饱和或不饱和脂肪醇的全部酯。

5

(b2-2)脂肪族二元羧酸酯的例子包括 C_6-C_{12} 脂肪族二元羧酸如己二酸、壬二酸、癸二酸或十二烷二酸与一种 C_3-C_{22} 直链或支链饱和或不饱和的脂肪醇的全部酯。

10 (b2-3)芳香族多元羧酸酯的例子包括一种芳香族多元羧酸或其酸酐如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸或偏苯三酸或均苯四酸与一种 C_3-C_{22} 直链或支链饱和的或不饱和脂肪醇的全部酯。

15 优选的例子包括邻苯二甲酸与一种 C_1-C_{18} 直链或支链饱和和或不饱和脂肪醇或一种 C_3-C_{10} 环烷醇的全部酯。邻苯二甲酸酯的例子包括邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二正戊酯、邻苯二甲酸二正己酯、邻苯二甲酸二正庚酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二正壬酯、邻苯二甲酸二正癸酯、邻苯二甲酸二正十一酯、邻苯二甲酸二正十二酯、
20 邻苯二甲酸二正十三酯、邻苯二甲酸二正十四酯、邻苯二甲酸二正十五酯、邻苯二甲酸二正十六酯、邻苯二甲酸二正十七酯、邻苯二甲酸二正十八酯、邻苯二甲酸二异丙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二仲丁酯、邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸二异庚酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二(3,5,5-三甲基己)酯、邻苯二甲酸二(2,6-二甲基-4-庚)酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻
25 苯二甲酸二异十一酯、邻苯二甲酸二异十二酯、邻苯二甲酸二异十三酯、邻苯二甲酸二异十四酯、邻苯二甲酸二异十五酯、邻苯二甲酸二异十六酯、邻苯二甲酸二异十七酯和邻苯二甲酸二异十八酯。特别优选邻苯二甲酸二正丙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二正戊酯、
30 邻苯二甲酸二正己酯、邻苯二甲酸二正庚酯、邻苯二甲酸二正辛酯、

01108

邻苯二甲酸二正壬酯、邻苯二甲酸二正癸酯、邻苯二甲酸二正十一酯、
邻苯二甲酸二异丙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二仲丁酯、
邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸二异庚酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己)
酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二(3,5,5-三甲基己)酯、邻苯二
5 甲酸二(2,6-二甲基-4-庚)酯、邻苯二甲酸二异癸酯和邻苯二甲酸二异
十一酯。

(b2-4)脂环族二元羧酸酯的例子包括由通式(4)表示的那些，



其中 A 为一个环己烷环或环己烯环；X 为氢或甲基；R⁴ 和 R⁵ 相同或
15 不同，并且每个均表示一种 C₃-C₂₂ 直链或支链饱和的或不饱和脂肪族
一价烃基，其可以例如通过一种相应的脂肪族二元羧酸与一种 C₃-C₂₂
直链或支链饱和的或不饱和脂肪族一元醇的酯化反应制备。

20 上述脂环族二元羧酸的例子包括 1,2-环己烷二羧酸，4-环己烯-1,2-
二羧酸，1-环己烯-1,2-二羧酸，1,3-环己烷二羧酸，1,4-环己烷二羧酸，
3-甲基-1,2-环己烷二羧酸，4-甲基-1,2-环己烷二羧酸，3-甲基-4-环己
烯-1,2-二羧酸和/或 4-甲基-4-环己烯-1,2-二羧酸，以及它们的酐。

25 特别理想的脂环族二羧酸酯的例子包括通式(4)表示的酯，其中 R⁴
和 R⁵ 相同且每个均表示一个 C₃-C₁₁ 直链或支链烷基。其具体例子包括
1,2-环己烷二羧酸二正丙酯、1,2-环己烷二羧酸二正丁酯、1,2-环己烷
二羧酸二正戊酯、1,2-环己烷二羧酸二正己酯、1,2-环己烷二羧酸二正
30 庚酯、1,2-环己烷二羧酸二正辛酯、1,2-环己烷二羧酸二正壬酯、1,2-

01.11.06

环己烷二羧酸二正癸酯、1,2-环己烷二羧酸二正十一酯、1,2-环己烷二羧酸二异丙酯、1,2-环己烷二羧酸二异丁酯、1,2-环己烷二羧酸二仲丁酯、1,2-环己烷二羧酸二环己酯、1,2-环己烷二羧酸二异庚酯、1,2-环己烷二羧酸二(2-乙基己)酯、1,2-环己烷二羧酸二异壬酯、1,2-环己烷二羧酸二(3,5,5-三甲基-己)酯、1,2-环己烷二羧酸二(2,6-二甲基-4-庚)酯、1,2-环己烷二羧酸二异癸酯、1,2-环己烷二羧酸二异十一酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二正丙酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二正丁酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二正戊酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二正己酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二正庚酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二正辛酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二正壬酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二正癸酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二正十一酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二异丙酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二异丁酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二仲丁酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二环己酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二异庚酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二(2-乙基己)酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二异壬酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二(3,5,5-三甲基-己)酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二(2,6-二甲基-4-庚)酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二异癸酯和 4-环己烯-1,2-二羧酸二异十一酯等。

另一方面，脂环族二羧酸酯包括其 R^4 和 R^5 互相不同的那些，如通式(4)表示的酯，其中 R^4 和 R^5 不同并均代表 C_3-C_{11} 直链或支链烷基。其具体例子包括异丙基(2-乙基己基) 1,2-环己烷二羧酸酯、异丁基(2-乙基己基)1,2-环己烷二羧酸酯、异丁基(2-乙基己基)1,2-环己烷二羧酸酯、异丙基异壬基 1,2-环己烷二羧酸酯、异丙基(3,5,5-三甲基己基) 1,2-环己烷二羧酸酯、异丁基异壬基 1,2-环己烷二羧酸酯、异丁基(3,5,5-三甲基己基) 1,2-环己烷二羧酸酯、异丙基(2-乙基己基)4-环己烯-1,2-二羧酸酯、异丙基异壬基 4-环己烯-1,2-二羧酸酯、异丙基(3,5,5-三甲基己基) 4-环己烯-1,2-二羧酸酯、异丁基(2-乙基己基)4-环己烯-1,2-二羧酸酯、异丁基异壬基 4-环己烯-1,2-二羧酸酯和异丁基(3,5,5-三甲基己基) 4-环己烯-1,2-二羧酸酯。

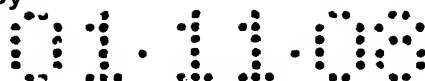
更理想的脂环族二羧酸酯的例子为通式(4)表示的脂环族二羧酸酯，其中 $-COOR^4$ 和 $-COOR^5$ 存在于环己烷环或环己烯环的相邻的碳原

01.11.08

子上, R^4 和 R^5 每个独立为一个 C_3 - C_9 直链或支链烷基, X 为氢。其实例包括 1,2-环己烷二羧酸二正丙酯、1,2-环己烷二羧酸二正丁酯、1,2-环己烷二羧酸二正戊酯、1,2-环己烷二羧酸二正己酯、1,2-环己烷二羧酸二正庚酯、1,2-环己烷二羧酸二正辛酯、1,2-环己烷二羧酸二正壬酯、1,2-环己烷二羧酸二异丙酯、1,2-环己烷二羧酸二异丁酯、1,2-环己烷二羧酸二仲丁酯、1,2-环己烷二羧酸二环己酯、1,2-环己烷二羧酸二异庚酯、1,2-环己烷二羧酸二(2-乙基己)酯、1,2-环己烷二羧酸二异壬酯、1,2-环己烷二羧酸二(3,5,5-三甲基己)酯、1,2-环己烷二羧酸二(2,6-二甲基-4-庚)酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二正丙酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二正丁酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二正戊酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二正己酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二正庚酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二正辛酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二正壬酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二异丙酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二异丁酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二仲丁酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二环己酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二异庚酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二(2-乙基己)酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二异壬酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二(3,5,5-三甲基己)酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二(2,6-二甲基-4-庚)酯、异丁基(2-乙基己基) 1,2-环己烷二羧酸酯、异丁基异壬基 1,2-环己烷二羧酸酯、异丁基(3,5,5-三甲基己基) 1,2-环己烷二羧酸酯、异丁基(2-乙基己基)4-环己烯-1,2-二羧酸酯、异丁基异壬基 4-环己烯-1,2-二羧酸酯和异丁基(3,5,5-三甲基己基) 4-环己烯-1,2-二羧酸酯。

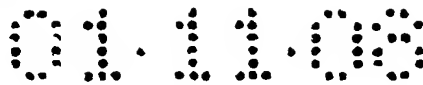
通式(4)表示的脂环族二羧酸酯包括酯基的位置异构体(顺式和反式), 并且两种异构体都可以用作冷冻机用润滑油。

(b2-5)脂肪酸多元醇酯的例子包括一种具有 2-6 个羟基的 C_2 - C_{10} 脂肪族多元醇和一种 C_3 - C_{22} 直链或支链饱和脂肪酸的全部酯, 优选该多元醇为具有 2-6 个羟基的 C_5 - C_{10} 脂肪族多元醇, 如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二(三羟甲基丙烷)、二(季戊四醇), 或一种类似的新戊基多元醇。



作为此类多元醇酯的一个构成部分的 C_3 - C_{22} 直链或支链饱和脂肪酸的具体例子包括丙酸、正丁酸、异丁酸、正戊酸、异戊酸、正己酸、正庚酸、异庚酸、正辛酸、2-乙基己酸、3,5,5-三甲基己酸、正壬酸、正癸酸和正十一酸。此类一价脂肪酸可以单独使用或以两种或多种组成的混合物的形式使用。

脂肪酸多元醇酯的具体例子包括新戊二醇脂肪酸二酯，如新戊二醇正丁酸酯、新戊二醇异丁酸酯、新戊二醇正戊酸酯、新戊二醇异戊酸酯、新戊二醇正庚酸酯、新戊二醇异庚酸酯、新戊二醇正辛酸酯、新戊二醇 2-乙基己酸酯、新戊二醇 3,5,5-三甲基己酸酯、新戊二醇正壬酸酯、新戊二醇(正丁酸/2-乙基己酸)混合酯、新戊二醇(异丁酸/2-乙基己酸)混合酯、新戊二醇(正戊酸/2-乙基己酸)混合酯、新戊二醇(异戊酸/2-乙基己酸)混合酯、新戊二醇(正庚酸/2-乙基己酸)混合酯、新戊二醇(异庚酸/2-乙基己酸)混合酯、新戊二醇(正辛酸/2-乙基己酸)混合酯、新戊二醇(2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸)混合酯和新戊二醇(2-乙基己酸/正壬酸)混合酯。三羟甲基丙烷脂肪酸三酯的例子包括三羟甲基丙烷正丁酸酯、三羟甲基丙烷异丁酸酯、三羟甲基丙烷正戊酸酯、三羟甲基丙烷异戊酸酯、三羟甲基丙烷正庚酸酯、三羟甲基丙烷异庚酸酯、三羟甲基丙烷正辛酸酯、三羟甲基丙烷 2-乙基己酸酯、三羟甲基丙烷 3,5,5-三甲基己酸酯、三羟甲基丙烷正壬酸酯、三羟甲基丙烷(正丁酸/2-乙基己酸)混合酯、三羟甲基丙烷(异丁酸/2-乙基己酸)混合酯、三羟甲基丙烷(正戊酸/2-乙基己酸)混合酯、三羟甲基丙烷(异戊酸/2-乙基己酸)混合酯、三羟甲基丙烷(正庚酸/2-乙基己酸)混合酯、三羟甲基丙烷(异庚酸/2-乙基己酸)混合酯、三羟甲基丙烷(正辛酸/2-乙基己酸)混合酯、三羟甲基丙烷(2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸)混合酯和三羟甲基丙烷(2-乙基己酸/正壬酸)混合酯。季戊四醇脂肪酸四酯的例子包括季戊四醇正丁酸酯、季戊四醇异丁酸酯、季戊四醇正戊酸酯、季戊四醇异戊酸酯、季戊四醇正庚酸酯、季戊四醇异庚酸酯、季戊四醇正辛酸酯、季戊四醇 2-乙基己酸酯、季戊四醇 3,5,5-三甲基己酸酯、季戊四醇正壬酸酯、季戊四醇(正丁酸/2-乙基己酸)混合酯、季戊四醇(异丁



酸/2-乙基己酸)混合酯、季戊四醇(正戊酸/2-乙基己酸)混合酯、季戊四醇(异戊酸/2-乙基己酸)混合酯、季戊四醇(正庚酸/2-乙基己酸)混合酯、季戊四醇(异庚酸/2-乙基己酸)混合酯、季戊四醇(正辛酸/2-乙基己酸)混合酯、季戊四醇(2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸)混合酯和季戊四醇(2-乙基己酸/正壬酸)混合酯。

其中优选支链脂肪酸酯。具体例子包括新戊二醇异丁酸酯、新戊二醇异戊酸酯、新戊二醇异庚酸酯、新戊二醇 2-乙基己酸酯、新戊二醇 3,5,5-三甲基己酸酯、新戊二醇(异丁酸/2-乙基己酸)混合酯、新戊二醇(异戊酸/2-乙基己酸)混合酯、新戊二醇(异庚酸/2-乙基己酸)混合酯、新戊二醇(2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸)混合酯、三羟甲基丙烷异丁酸酯、三羟甲基丙烷异戊酸酯、三羟甲基丙烷异庚酸酯、三羟甲基丙烷 2-乙基己酸酯、三羟甲基丙烷 3,5,5-三甲基己酸酯、三羟甲基丙烷(异丁酸/2-乙基己酸)混合酯、三羟甲基丙烷(异戊酸/2-乙基己酸)混合酯、三羟甲基丙烷(异庚酸/2-乙基己酸)混合酯、三羟甲基丙烷(2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸)混合酯、季戊四醇异丁酸酯、季戊四醇异戊酸酯、季戊四醇异庚酸酯、季戊四醇 2-乙基己酸酯、季戊四醇 3,5,5-三甲基己酸酯、季戊四醇(异丁酸/2-乙基己酸)混合酯、季戊四醇(异戊酸/2-乙基己酸)混合酯、季戊四醇(异庚酸/2-乙基己酸)混合酯和季戊四醇(2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸)混合酯。

(b2-6)其它酯的例子包括羧酸酯如二聚酸或其一种氢化物(饱和酸)与一种 C_3 - C_{22} 直链或支链饱和或不饱和脂肪醇形成的酯。

(b3)聚亚烷基二醇

聚亚烷基二醇的例子包括 C_1 - C_{18} 醇与 C_2 - C_4 直链或支链环氧烷的一种开环聚合产物(加合物)。环氧烷的例子包括环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷。可以使用通过其中的一种获得的聚合物(加合物)或通过其中的两种或多种组成的混合物获得的共聚物(共同加合)。还可以使用那些其中羟基或一个或两个端基已经醚化或酯化的物质。聚合物的



运动粘度应为 $5.0-1000\text{mm}^2/\text{s}(40^\circ\text{C})$ ，并优选 $5.0-500\text{mm}^2/\text{s}(40^\circ\text{C})$ 。

(b4)聚乙烯醚

聚乙烯醚的例子包括通过乙烯基醚单体的聚合而得到的化合物。

5 这种单体的例子包括甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、仲丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、正戊基乙烯基醚、正己基乙烯基醚、2-甲氧基乙基乙烯基醚和 2-乙氧基乙基乙烯基醚。可以使用通过其中的一种获得的聚合物或通过其中的两种或多种获得的共聚物。其运动粘度应为 $5.0-1000\text{mm}^2/\text{s}(40^\circ\text{C})$ ，并优选 $5.0-800\text{mm}^2/\text{s}(40^\circ\text{C})$ 。

(b5)聚苯醚

聚苯基醚的例子包括具有一种结构，其中两个或多个芳环通过醚键或硫醚键在间位连接起来的化合物。具体例子包括双(间苯氧基苯基)醚、间-双(间苯氧基苯氧基)苯和其中一个或多个氧原子由一个或多个硫原子代替的相应的硫醚(通称 C-醚)。

(b6)烷基苯基醚

烷基苯基醚的例子包括其中聚苯醚由一个或多个 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 直链或支链烷基取代的化合物，特别是由一个或多个烷基取代的烷基二苯醚。

(b7)硅酮油

硅酮油的例子包括二甲基硅酮和甲基苯基硅酮，以及长链烷基硅酮、氟硅酮和类似的改性硅酮。

优选的并用基础油

在上述并用基础油中，下列物质由于具有水解稳定性和实际用途而推荐使用：(i)脂肪酸多元醇酯(b2-5)，(ii)邻苯二甲酸酯(b2-3)，(iii)脂环族二羧酸酯(b2-4)，(iv)聚乙烯醚(b4)，(v)烃油(b1)和(vi)聚亚烷基二醇(b3)。特别推荐(i)脂肪酸多元醇酯(b2-5)，(iii)脂环族二羧酸酯(b2-

01.11.03

4)和(iv)聚乙烯醚(b4)。

上述并用基础油本身粘度很高，有时候根据冷冻机的类型，它们并不能用作冷冻机油。但是，为提供具有不同粘度的冷冻机油，其
5 与本发明通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯的结合使用可以很方便地调节冷冻机油的粘度。

当本酯与上述的并用基础油结合用作冷冻机油时，优选所得到的
10 冷冻机油的运动粘度为 $4.0-36\text{mm}^2/\text{s}(40^\circ\text{C})$ 。

也推荐含有本酯的冷冻机用润滑油的水含量不超过 100ppm，并
15 优选不超过 50ppm。当水含量不超过 100ppm 时，润滑油具有优良的水解稳定性、电绝缘性能和热稳定性。

15 添加剂

本发明的冷冻机用润滑油可以含有至少一种需用于改善基础油性能
20 的添加剂，如抗氧剂、金属钝化剂、抗磨剂、消泡剂和水解抑制剂。只要能够获得预期的效果，这样的添加剂没有限制。以下是具体的例子。

抗氧剂的例子包括 2,6-二叔丁基对甲酚、4,4'-亚甲基双-2,6-二叔
25 丁基苯酚或其它此类酚系化合物，N-苯基- α -萘胺、对,对'-二辛基二苯基胺或其它此类胺系化合物，以及吩噻嗪或其它此类硫系化合物。当使用任何抗氧剂时，相对于冷冻机油，其添加量例如可以为 0.01-5 重量%，并优选 0.1-2 重量%。

可以应用的金属钝化剂的例子包括苯并三唑系和硫二唑系化合物。
30 当使用任何金属钝化剂时，相对于冷冻机油，其添加量例如可以为 0.01-0.4 重量%。



抗磨剂的例子通常包括磷酸三(甲苯酯)、磷酸甲苯·联苯酯、磷酸烷基·苯酯、磷酸三丁酯、磷酸二丁酯和其它此类磷酸酯，亚磷酸三丁酯、亚磷酸二丁酯、亚磷酸三异丙酯和其它此类亚磷酸酯，及其胺盐。当使用任何抗磨剂时，相对于冷冻机油，推荐其添加量为 0.01-5 重量%，并优选 0.01-2 重量%。

液体硅酮为合适的消泡剂。使用时，相对于基础油，其添加量可以以为 0.0005-0.01 重量%。

10 为进一步改善热稳定性和水解稳定性，本发明的冷冻机油组合物还可以包含至少一种选自下列物质组成的组中的环氧化合物：

- (1) 苯基缩水甘油醚型环氧化合物；
- (2) 烷基缩水甘油醚型环氧化合物；
- (3) 缩水甘油酯型环氧化合物；
- 15 (4) 烯丙基环氧乙烷化合物；
- (5) 烷基环氧乙烷化合物；
- (6) 脂环族环氧化合物；
- (7) 环氧化的脂肪酸单酯；和
- (8) 环氧化的植物油。

20 (1) 苯基缩水甘油醚型环氧化合物的具体例子包括苯基缩水甘油醚和烷基苯基缩水甘油醚。此处的烷基苯基缩水甘油醚包括具有 1-3 个 C_1-C_{13} 烷基的那些，并优选具有一个 C_4-C_{10} 烷基的那些，如正丁基苯基缩水甘油醚、异丁基苯基缩水甘油醚、仲丁基苯基缩水甘油醚、叔丁基苯基缩水甘油醚、戊基苯基缩水甘油醚、己基苯基缩水甘油醚、庚基苯基缩水甘油醚、辛基苯基缩水甘油醚、壬基苯基缩水甘油醚和癸基苯基缩水甘油醚。

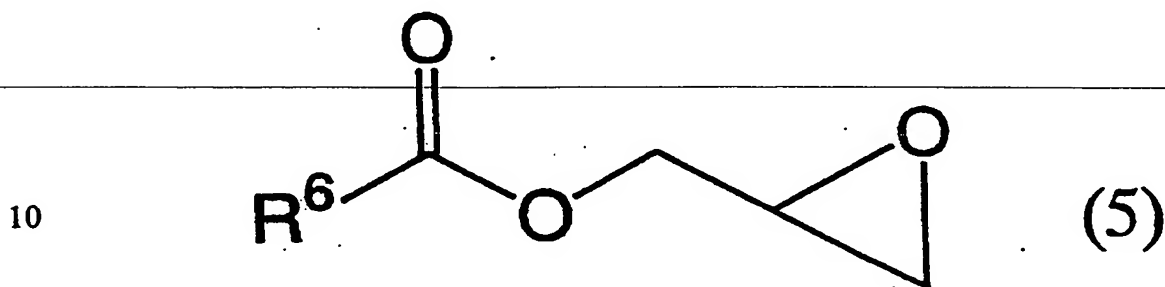
25 (2) 烷基缩水甘油醚型环氧化合物的具体例子包括癸基缩水甘油醚、十一烷基缩水甘油醚、十二烷基缩水甘油醚、十三烷基缩水甘油醚、十四烷基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、新戊二醇二缩水

30

01.11.08

甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、季戊四醇四缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、山梨糖醇多缩水甘油醚、聚亚烷基二醇一缩水甘油醚、聚亚烷基二醇二缩水甘油醚等等。

(3) 缩水甘油酯型环氧化合物的具体例子为由以下通式(5)表示的那些：



其中， R^6 为 C_1 - C_{18} 烃基。

15 在上述通式中， R^6 为 C_1 - C_{18} 烃基。此类烃基的例子包括 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{18} 链烯基、 C_5 - C_7 环烷基、 C_6 - C_{18} 烷基环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{18} 烷基芳基和 C_7 - C_{18} 芳烷基。其中，优选 C_5 - C_{15} 烷基、 C_2 - C_{15} 链烯基、苯基和具有 C_1 - C_4 烷基的烷基芳基。

20 缩水甘油酯型环氧化合物中的具体优选的例子包括 2,2-二甲基辛酸缩水甘油酯、苯甲酸缩水甘油酯、叔丁基苯甲酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。

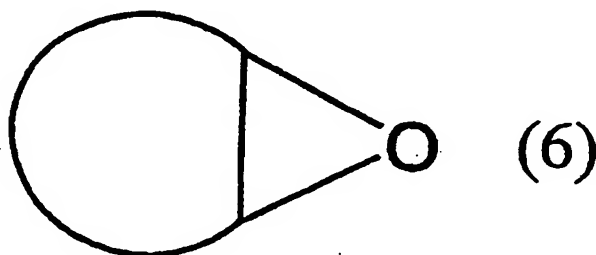
25 (4) 烯丙基环氧乙烷化合物的具体例子包括 1,2-环氧苯乙烯和烷基-1,2-环氧苯乙烯。

(5) 烷基环氧乙烷化合物的具体例子包括 1,2-环氧丁烷、1,2-环氧戊烷、1,2-环氧己烷、1,2-环氧庚烷、1,2-环氧辛烷、1,2-环氧壬烷、1,2-环氧癸烷、1,2-环氧十一烷、1,2-环氧十二烷、1,2-环氧十三烷、1,2-环氧十四烷、1,2-环氧十五烷、1,2-环氧十六烷、1,2-环氧十七烷、1,2-环氧十八烷、1,2-环氧十九烷和 1,2-环氧二十烷。

30



(6) 脂环族环氧化合物的例子包括其中的脂环族环直接通过碳原子形成环氧基的化合物，如下面的通式(6)表示的化合物，



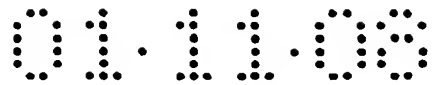
脂环族环氧化合物的例子包括具有 C_3 - C_{10} 脂环族烷基的环氧化合物。具体例子包括 1,2-环氧环己烷、1,2-环氧环戊烷、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯、外-2,3-环氧降冰片烷、双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯、2-(7-氧杂二环[4.1.0]庚-3-基)-螺(1,3-二氧六环-5,3'-[7]氧杂二环[4.1.0])庚烷、4-(1'-甲基环氧乙基)-1,2-环氧-2-甲基环己烷和 4-环氧乙基-1,2-环氧环己烷。

(7) 环氧化脂肪酸单酯的具体例子包括一种环氧化的 C_{12} - C_{20} 脂肪酸与一种 C_1 - C_8 醇、苯酚或一种烷基苯酚形成的酯。特别理想的例子包括环氧硬脂酸的丁基、己基、苈基、环己基、甲氧基乙基、辛基、苯基和丁基苯基酯。

(8) 环氧化植物油的具体例子包括大豆油、亚麻籽油和棉籽油的环氧化合物。

在这些环氧化合物中，为改善热稳定性和水解稳定性而优选的包括苯基缩水甘油醚型环氧化合物、缩水甘油酯型环氧化合物、脂环族环氧化合物和环氧化脂肪酸酯单酯。特别优选缩水甘油酯型环氧化合物和脂环族环氧化合物。

当这样的环氧化合物与本发明的冷冻机油组合物混合时，其用量没有特别的限制，但是通常理想的用量是环氧化合物的含量为冷冻机油组合物总量(以基础油和添加的所有添加剂的合计量为基准)的 0.1-



5.0 重量%，更优选 0.2-2.0 重量%。

当然，上述的含磷的化合物和环氧化合物也可以两种或多种结合使用。

5

本发明的冷冻机用润滑油的制造方法

本发明的冷冻机用润滑油可以单独使用上述通式(1)表示的酯生产，或通过将这样的酯与上述并用基础油混合，并且如果有必要，均匀地混合上述的添加剂来生产。

10

制造上述冷冻机用润滑油的过程可以包括润滑油的脱水处理。这样的脱水处理可以在混合并用基础油之前或之后的任意时刻进行，或在添加剂溶解之前或之后的任意时刻进行。脱水可以例如通过在从室温至 150℃ 的温度下，在常压或减压下，优选 0.13Mpa-66.6Mpa 的减压条件下进行。

15

由于具有优良的水解稳定性、电绝缘性能和热稳定性，冷冻机用润滑油的含水量不超过 100ppm，优选不超过 50ppm。

20

使用本发明的冷冻机用润滑油的冷冻机

本发明的冷冻机用润滑油可以用作使用多种类型致冷剂的冷冻机的润滑油。这些冷冻机的致冷剂的例子包括烃系致冷剂、含卤烃系致冷剂、全氟醚和类似的氟代醚系致冷剂、二甲醚和类似的不含氟的醚类致冷剂、二氧化碳、氨等，及其混合物。

25

优选的烃系致冷剂的例子是温度为 25℃，压力为 1atm 的条件下为气态的那些。具体例子包括 C₁-C₅，并优选 C₁-C₄ 的烷烃、环烷烃、烯烃和其它此类饱和或不饱和的烃，烷基醚和其它此类含醚键的烃，及其混合物。更具体的例子包括甲烷、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、环丙烷、丁烷、异丁烷、环丁烷、甲基环丙烷或由这些物质的两种或多

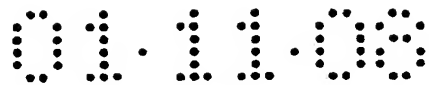
30

种组成的混合物。

含卤烃系致冷剂的例子包括氟代烃、氟氯代烃和其它此类含氟烃致冷剂，氯代烃和类似的不含氟的烃系致冷剂。这些致冷剂可以单独使用或结合使用。

在上述致冷剂中，优选至少一种选自由烃系致冷剂和含卤烃系致冷剂组成的组中的物质。出于保护臭氧层的观点，推荐使用烃系致冷剂或氟代烃系致冷剂，其中最优选 C_1 - C_3 ，特别是 C_1 - C_2 的氟代烃系致冷剂。

氟代烃系致冷剂的例子包括 C_1 - C_3 ，优选 C_1 - C_2 氟代烃。具体例子包括二氟甲烷(HFC-32)、三氟甲烷(HFC-23)、五氟乙烷(HFC-125)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)和其它此类 HFC 致冷剂，或由它们的两种或多种组成的混合物。此类致冷剂可以按照预期的用途或需要的性能进行适当的选择。优选的例子包括单独 HFC-32、单独 HFC-23、单独 HFC-134a、单独 HFC-125、HFC-134a/HFC-32 = 60-80 质量%/40-20 质量%混合物、HFC-32/HFC-125=40-70 质量%/60-30 质量%混合物、HFC-125/HFC-143a=40-60 质量%/60-40 质量%混合物、HFC-134a/HFC-32/HFC-125=60 质量%/30 质量%/10 质量%混合物、HFC-134a/HFC-32/HFC-125=40-70 质量%/15-35 质量%/5-40 质量%混合物和 HFC-125/HFC-134a/HFC-143a=35-55 质量%/1-15 质量%/40-60 质量%混合物。可以举出更具体的例子包括 HFC-134a/HFC-32=70/30 质量%混合物、HFC-32/HFC-125=60/40 质量%混合物、HFC-32/HFC-125=50/50 质量%混合物(R410A)、HFC-32/HFC-125=45/55 质量%混合物(R410B)、HFC-125/HFC-143a=50/50 质量%混合物(R507C)、HFC-32/HFC-125/HFC-134a=30/10/60 质量%混合物、HFC-32/HFC-125/HFC-134a=23/25/52 质量%混合物(R407C)、HFC-32/HFC-125/HFC-134a=25/15/60 质量%混合物(R407E)和 HFC-125/HFC-



134a/HFC-143a=44/4/52 质量%混合物(R404A)。

特别推荐 HFC-134a、R404A、R407C、R407E 和 R410A。

5 本发明的冷冻机油所适用的冷冻机的例子包括汽车空调器、室内空调器、组合式空调器、干燥器、冷冻冷藏库、自动售货机、冷冻陈列柜、冷冻冷藏仓库和化工厂的冷却装置。特别优选的是使用至少一种由上述烃系致冷剂和含卤烃系致冷剂组成的组中的致冷剂的冷冻机。更优选的是使用上述推荐的氟代烃系致冷剂的冷冻机。

10

冷冻机用的工作液体组合物

本发明还有一个目的是提供一种由本发明的冷冻机用润滑油和一种上述的致冷剂组成的冷冻机用的工作液体组合物。

15 即本发明者的研究揭示本发明的冷冻机用润滑油，特别是由通式(1)表示的酯，具有良好的与致冷剂的互溶性，致冷剂如上述烃系致冷剂、含卤烃系致冷剂、全氟醚和其它氟代醚致冷剂、二甲醚和其它不含氟的醚系致冷剂、二氧化碳、氨和类似的致冷剂，特别是至少一种选自由上述烃系和含卤烃系致冷剂(特别是氟代烃系致冷剂)组成的组中的此类致冷剂。

20

因此发现一种由(I)本发明的冷冻机用润滑油和(II)一种致冷剂，如上述烃系致冷剂、含卤烃系致冷剂、全氟醚和其它氟代醚系致冷剂、二甲醚和其它不含氟的醚系致冷剂、二氧化碳、氨和类似的致冷剂，
25 特别是一种选自由上述烃系和含卤烃系致冷剂(特别是氟代烃系致冷剂)组成的组中的致冷剂所组成的一种混合物能起到冷冻机用工作液体的作用。

25

即本发明提供了一种工作液体组合物，其包含：

30 (I)一种由通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯，和



(II)一种致冷剂，如上述烃系致冷剂、含卤烃系致冷剂、全氟醚和其它氟代醚系致冷剂、二甲醚和其它不含氟的醚系致冷剂、二氧化碳、氨和类似的致冷剂，特别是至少一种选自由上述烃系和含卤烃系致冷剂(特别是氟代烃系致冷剂)组成的组中的致冷剂。

5

上述组分(I)和(II)的比例通常为，按重量计，(I): (II)=1: 99 至 85: 15，优选 2: 98 至 80: 20。

本发明还提供一种工作液体组合物，其包含：

10

(I)(a)至少一种由通式(1)表示的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯，
和

(b)至少一种选自由(i)脂肪酸多元醇酯，(ii)邻苯二甲酸酯，(iii)脂
环族二元羧酸酯，(iv)聚乙烯醚，(v)烃油和(vi)聚亚烷基二醇，
和

15

(II)一种致冷剂，如上述烃系致冷剂、含卤烃系致冷剂、全氟醚和其它氟代醚系致冷剂、二甲醚和其它不含氟的醚系致冷剂、二氧化碳、氨和类似的致冷剂，特别是至少一种选自由上述烃系和含卤烃系致冷剂(特别是氟代烃系致冷剂)组成的组中的致冷剂。

20

上述组分(I)中组分(a)和(b)的比例为，例如按重量计，(a): (b)=0.5: 99.5 至 99.5: 0.5，优选(a): (b)=5: 95 至 95: 5，更优选(a): (b)=15: 85 至 85: 15。组分(I)和(II)的比例通常为，按重量计，(I): (II)=1: 99 至 85: 15，优选 2: 98 至 80: 20。

25

当这样的一种混合物用作工作液体时，一个优点是本发明的润滑油将在一个从低温到高温的很宽的温度范围内与致冷剂混溶，致冷剂如上述烃系致冷剂、含卤烃系致冷剂、全氟醚和其它氟代醚系致冷剂、二甲醚和其它不含氟的醚系致冷剂、二氧化碳、氨和类似的致冷剂，特别是至少一种选自由上述烃系和含卤烃系致冷剂(特别是氟代烃系致冷剂)组成的组中的致冷剂。该工作液体引起相分离的可能性很小。

30



冷冻机的润滑方法

本发明的润滑油可用于润滑上述类型的冷冻机。图 1 是这样的一种冷冻机的示意图。

5

该冷冻机主要包括压缩机 1、冷凝器 2、膨胀阀 3、蒸发器 4 及与各组件相连的管道 5。必要时还可以包含一台干燥器(没有标出)。

10

以下按照一台使用氟代烃系致冷剂的冷冻机说明冷冻机的润滑方法，但润滑使用其它致冷剂的冷冻机的方法基本相同。

15

一种包含本发明的润滑油与一种氟代烃系致冷剂的工作液体组合物被引入到冷冻机的压缩机 1 中。这时，可以使用使冷冻机有效运转量的工作液体组合物。一般来讲，该量可以按照所需要的冷冻机的性能和预期的用途等进行确定。工作液体组合物的量可以按照那些本领域的普通技术人员知识进行适当地选择。

20

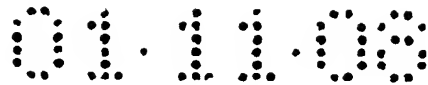
致冷剂主要被压缩机 1 压缩，流过管道 5，被压缩的致冷剂被冷凝器 2 液化，并被导引通过膨胀阀 3 到达蒸发器 4，在此，致冷剂被汽化以通过蒸发器 4 进行热交换。这时，大部分的致冷机油留在压缩机 1 中，但氟代烃系致冷剂以溶解于冷冻机油的状态存在。在该冷冻机循环中，小量的冷冻机油与致冷剂一起在装置内循环。

25

按照压缩部件和驱动压缩部件的电动机的装配方法，此处示例的压缩机 1 是一个开放型、半开放型或密封型的压缩机。由于压缩方法有所不同，冷冻机具有往复式、旋转式、螺旋式或螺杆式，以及离心式压缩机，但可以使用其中任何一种。

30

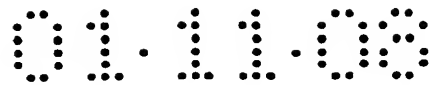
由于本发明的润滑油与压缩机 1 中的氟代烃的互溶性很好，润滑油使压缩机 1 运转良好。由于工作液体组合物引起相分离的可能性很



小，因此润滑油位于压缩机 1 以外部位的可能性也很小。另外，本发明的润滑油具有良好的水解稳定性并且使总酸值的上升很小，因此在压缩机 1、冷凝器 2、膨胀阀 3、蒸发器 4 或与这些组件相连的管道 5 中的腐蚀很少。同时，本发明的润滑油的粘度很低，这使得在冷冻机的运转过程中，由磨擦引起的能量损耗很少。工作液体组合物还具有优良的绝缘性能，并因此用作一种防止在具有密封型或半密封型的压缩机的冷冻机的压缩机电动机中发生泄漏的绝缘油，这使得本发明油特别适宜用在具有密封型压缩机的冷冻机中。

压缩机 1 的例子包括(1)高压容器式压缩机，其中在一个盛放冷冻机油的密封容器内容纳了一个包括一个旋转子和固定子的电动机、一个固定到旋转子上的旋转轴和一个通过该旋转轴与电动机相连的压缩机装置，并且从压缩机装置中排出的高压致冷剂气体盛放在该密封容器中；和(2)低压容器式压缩机，其中在一个盛放冷冻机油的密封容器内容纳了一个包括一个旋转子和固定子的电动机、一个固定到旋转子上的旋转轴和一个通过该旋转轴与电动机相连的压缩机装置，并且从压缩机装置中排出的高压致冷剂气体被直接从密封容器排出。

作为一种用作电动机的电绝缘系统中材料的绝缘膜，优选使用具有 50℃或以上的玻璃转化温度的结晶塑料薄膜，特别是至少一种选自由聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚萘二甲酸乙二酯、聚酰胺酰亚胺和聚酰亚胺组成的组中的物质制成的绝缘薄膜，或一种复合薄膜，其含有一种具有低的玻璃转化温度、由一种具有更高的玻璃转化温度的树脂覆盖的薄膜，因为它们对拉伸强度或电绝缘性能的损失的敏感性很低。电动机中使用的磁线优选涂覆一种具有 120℃或以上的玻璃转化温度的瓷漆，如单层聚酯、聚酯酰亚胺、聚酰胺或聚酰胺酰亚胺，或一种含有由一个具有低玻璃转化温度的下层和一个具有高玻璃转化温度的上层组成的复合涂层的冷瓷漆涂层。涂覆有这种复合涂层的漆包线的例子包括具有一个聚酯酰亚胺下层和一个聚酰胺酰亚胺上层(AI/EI)的那些，以及具有一个聚酯下



层和一个聚酰胺酰亚胺上层(Al/PE)的那些。

干燥器中使用的干燥剂优选合成沸石，其含有一种硅酸和铝酸的碱金属复合盐、孔直径不超过 3.3Å、在 25℃ 下及二氧化碳分压为 250mmHg 时二氧化碳气体吸收量不超过 1.0%。具体例子包括联合昭和株式会社(Union Showa)制造的 XH-9、XH-10、XH-11 和 XH-600。

实施本发明的最佳方式

以下给出本发明的冷冻机油的优选实施方案的例子：

- 含有 2-乙基己酸 2-乙基己酯的冷冻机油，
- 含有 2-乙基己酸异壬酯的冷冻机油，
- 含有 2-乙基己酸 3,5,5-三甲基己酯的冷冻机油，
- 含有 2-乙基丁酸 3,5,5-三甲基己酯的冷冻机油，
- 含有 2-乙基己酸 2-乙基己酯和 2-乙基己酸正壬酯的冷冻机油，
- 含有 2-乙基己酸 2-乙基己酯和三羟甲基丙烷的一种 C₃-C₁₈ 脂肪酸三酯的冷冻机油，
- 含有 2-乙基己酸 2-乙基己酯和季戊四醇的一种 C₃-C₁₈ 脂肪酸四酯的冷冻机油，
- 含有 2-乙基己酸 2-乙基己酯和 4-环己烯-1,2-二羧酸的一种二 (C₃-C₁₈ 烷基)酯的冷冻机油，
- 含有 2-乙基己酸 2-乙基己酯和 1,2-环己烷二羧酸的一种二 (C₃-C₁₈ 烷基)酯的冷冻机油，
- 含有 2-乙基己酸 2-乙基己酯和邻苯二甲酸的一种二 C₃-C₁₈ 烷基)酯的冷冻机油，
- 含有 2-乙基丁酸 3,5,5-三甲基己酯和 1,2-环己烷二羧酸的一种二 C₃-C₁₈ 烷基)酯的冷冻机油。

以下给出本发明的工作液体组合物的优选实施方案的例子。



工作液体组合物的组分比例与标题为“冷冻机用工作液体组合物”的部分相同。

- 5 • 含有 2-乙基己酸 2-乙基己酯和 HFC-134a 的工作液体组合物,
- 含有 2-乙基己酸异壬酯和 HFC-134a 的工作液体组合物,
- 含有 2-乙基己酸 3,5,5-三甲基己酯和 HFC-134a 的工作液体组合物,
- 含有 2-乙基丁酸 3,5,5-三甲基己酯和 HFC-134a 的工作液体组合物,
- 10 • 含有 2-乙基己酸 2-乙基己酯、2-乙基己酸正十二烷基酯和 HFC-134a 的工作液体组合物,
- 含有 2-乙基己酸 2-乙基己酯、一种三羟甲基丙烷的 C_3-C_{18} 脂肪酸三酯和 HFC-134a 的工作液体组合物,
- 含有 2-乙基己酸 2-乙基己酯、一种季戊四醇的 C_3-C_{18} 脂肪酸四酯和 HFC-134a 的工作液体组合物,
- 15 • 含有 2-乙基己酸 2-乙基己酯、4-环己烯-1,2-二羧酸的一种二烷基(C_3-C_{18})酯和 HFC-134a 的工作液体组合物,
- 含有 2-乙基己酸 2-乙基己酯、1,2-环己烷二羧酸的一种二烷基(C_3-C_{18})酯和 HFC-134a 的工作液体组合物,
- 20 • 含有 2-乙基己酸 2-乙基己酯、邻苯二甲酸的一种二烷基(C_3-C_{18})酯和 HFC-134a 的工作液体组合物,
- 含有 2-乙基丁酸 3,5,5-三甲基己酯、1,2-环己烷二羧酸的一种二烷基(C_3-C_{18})酯和 HFC-134a 的工作液体组合物,
- 含有 2-乙基己酸 3,5,5-三甲基己酯、邻苯二甲酸的一种二烷基(C_3-C_{18})酯和 HFC-134a 的工作液体组合物。
- 25

本发明的效果

将本酯用于冷冻机油中具有以下优点:

- 30 1) 本酯具有优良的水解稳定性;
- 2) 本酯具有优良的与氟代烃系致冷剂的互溶性;



3) 本酯具有较高的体积电阻率和优良的电绝缘性能;

4) 本酯比常规使用的冷冻机油具有低得多的粘度, 并能够减少能量损失;

5) 通过混合本酯与一种常规冷冻机油而得的组合物, 可以通过调节其比例而调节到理想的粘度;

6) 一种含有本发明的脂肪族饱和支链羧酸单烷基酯的冷冻机用润滑油具有优良的水解稳定性, 并使在苛刻的条件下总酸值的上升很低, 所引起的金属表面的变化很少;

7) 本发明的润滑油具有在低温下优良的电绝缘性能以及与氟代烃的互溶性, 能够用作压缩机用润滑油, 其中压缩机中的致冷剂为分子中不含氯原子的氟代烃, 并具有极大的工业利用价值;

8) 本酯具有低粘度, 并因此能够与其它润滑油并用, 从而能够提供多种粘度等级的冷冻机润滑油。

15 实施例

以下将根据实施例和比较例对本发明进行更详细的说明。以下述方式评价实施例和比较例中润滑油的性能。

20 总酸值

按照 JIS-K-2501 测定。

运动粘度

按照 JIS-K-2283, 使用一台 Ubbelohde 粘度计进行测定。

25 水含量

使用卡尔费休水分测量仪(MKC-510, Kyoto Denshi 制造)按照 JIS-K-2275 进行测定。

体积电阻率

30 在 25℃下, 按照 JIS-C-2101 进行测定。

01.11.08

二层分离温度

按照 JIS-K-2211, 把一种样品油加入氟代烃系致冷剂 HFC-134a 中, 将样品油的比例调整到 20 重量%, 并在-50 和 38℃之间测定混合物分离为两相的温度。该温度越低, 则样品油与氟代烃之间的互溶性越好。

水解稳定性试验

将长度均为 4cm 的一根铁线、一根铜线和一根铝线置于长度为 30cm、内径为 6.6cm 的玻璃试管中, 并把 2.0g 样品酯和 0.2g 蒸馏水也置于其中。在用吸气器脱气时把试管密封, 并把试管在烘箱中 175℃下加热 20 或 40 个小时。然后取出样品酯测量其总酸值。目测金属线的表面并按照以下三个等级标准对其进行评价。也观测试验后酯的状态。

○: 没有变化

△ : 一定程度的变色

×: 变成黑色或深褐色

制备例 1

144g(1 摩尔)2-乙基己酸和 143g(1.1 摩尔)2-乙基己醇加入到配有搅拌器、温度计和带有冷凝管的分水器的四口烧瓶中, 在钛酸四异丙酯催化剂的存在下将混合物减压加热到 200℃。酯化反应大约进行 9 小时, 反应的同时通过分水器除去生成的水。反应结束后, 蒸馏除去过量的 2-乙基己醇, 并用过量的氢氧化钠中和产物, 然后用水洗至中性。然后在 90℃下用活性炭(起始物料的 0.3 重量%)处理产物, 然后过滤, 得到 246g 2-乙基己酸 2-乙基己酯, 然后在 100℃和 13.3Mpa 的减压条件下把产物脱水 5 个小时。最后得到的酯的总酸值为 0.01mgKOH/g, 水含量为 11ppm, 运动粘度为 2.7mm²/s(40℃)和 1.1mm²/s(100℃), 体积电阻率为 $3.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, 二层分离温度为-24

01.11.08

℃。

制备例 2

5 按照制备例 1 的方法由 2-乙基丁酸和 3,5,5-三甲基己醇制得 2-乙基丁酸 3,5,5-三甲基己酯。最后得到的酯的总酸值为 0.01mgKOH/g, 水含量为 18ppm, 运动粘度为 2.6mm²/s(40℃)和 1.1mm²/s(100℃), 体积电阻率为 $2.1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, 二层分离温度为-50℃或以下。

制备例 3

10 以与制备例 1 相同的方法由 2-乙基己酸和异壬醇制得 2-乙基己酸异壬酯。最后得到的酯的总酸值为 0.01mgKOH/g, 水含量为 25ppm, 运动粘度为 3.4mm²/s(40℃)和 1.1mm²/s(100℃), 体积电阻率为 $8.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, 二层分离温度为-8℃。

制备例 4

15 以与制备例 1 相同的方法由 2-乙基己酸和 3,5,5-三甲基己醇制得 2-乙基己酸 3,5,5-三甲基己酯。最后得到的酯的总酸值为 0.01mgKOH/g, 水含量为 16ppm, 运动粘度为 3.5mm²/s(40℃)和 1.3mm²/s(100℃), 体积电阻率为 $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$, 二层分离温度为-31℃。

20

制备例 5

25 以与制备例 1 相同的方法由 2-乙基己酸和 2-乙基己醇与正十二醇的混合物(摩尔比为 82:18)制得酯混合物。最后得到的酯的总酸值为 0.01mgKOH/g, 水含量为 22ppm, 运动粘度为 3.1mm²/s(40℃)和 1.2mm²/s(100℃), 体积电阻率为 $7.7 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, 二层分离温度为-8℃。

比较制备例 1

30 按照实施例 1 的方法制备棕榈酸 2-乙基己酯。最后得到的酯的总酸值为 0.01mgKOH/g, 水含量为 13ppm, 运动粘度为 8.1mm²/s(40℃)

01.11.08

和 $2.7\text{mm}^2/\text{s}(100^\circ\text{C})$ ，体积电阻率为 $6.2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 。但是，当该酯进行二层分离温度测定时，发现在 -50 至 38°C 的测量温度范围内该酯与氟代烃不能混溶。

5 比较制备例 2

10 以与制备例 1 相同的方法制备椰子油脂肪酸($\text{C}_8\text{-C}_{20}$ 脂肪族直链一元羧酸混合物)2-乙基己酯。最后得到的酯的总酸值为 0.01mgKOH/g ，水含量为 15ppm ，运动粘度为 $5.3\text{mm}^2/\text{s}(40^\circ\text{C})$ 和 $1.9\text{mm}^2/\text{s}(100^\circ\text{C})$ ，体积电阻率为 $5.7 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 。但是，当该酯进行二层分离温度测定时，发现在 -50 至 38°C 的测量温度范围内该酯与氟代烃不能混溶。

使用制备例 1 和 2 的酯制备油混合物。其详细情况将在制备例 6-14 中给出。

15 制备例 6

20 将制备例 1 中获得的 2-乙基己酸 2-乙基己酯和按照制备例 1 的方法制备的三羟甲基丙烷三(3,5,5-三甲基己酸)酯以重量比 17: 83 混合，得到一种酯混合物。然后将该混合物在 100°C 的温度和 13.3Mpa 的减压条件下脱水 5 小时。最后得到的酯的总酸值为 0.01mgKOH/g ，水含量为 24ppm ，运动粘度为 $15.1\text{mm}^2/\text{s}(40^\circ\text{C})$ 和 $3.1\text{mm}^2/\text{s}(100^\circ\text{C})$ ，体积电阻率为 $8.3 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ ，二层分离温度为 -32°C 。

制备例 7

25 将制备例 1 中得到的 2-乙基己酸 2-乙基己酯与按照制备例 1 的方法由季戊四醇与一种支链酸混合物(2-乙基己酸/3,5,5-三甲基己酸=50/50)制备的酯以重量比 33: 67 混合，得到一种酯混合物。然后将该混合物在 100°C 的温度和减压至 13.3Mpa 的减压条件下脱水 5 小时。最后得到的酯的总酸值为 0.01mgKOH/g ，水含量为 32ppm ，运动粘度为 $15.3\text{mm}^2/\text{s}(40^\circ\text{C})$ 和 $3.3\text{mm}^2/\text{s}(100^\circ\text{C})$ ，体积电阻率为 $3.3 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ ，二层分离温度为 -19°C 。

30



制备例 8

将制备例 1 中制得的 2-乙基己酸 2-乙基己酯与邻苯二甲酸二异癸酯(商品名“Sansocizer DIDP”, 新日本理化株式会社制造)以重量比 40: 60 混合, 得到一种酯混合物。然后将该混合物在 100℃ 的温度和减压至 13.3Mpa 的条件下脱水 5 小时。最后得到的酯的总酸值为 0.01mgKOH/g, 水含量为 11ppm, 运动粘度为 10.2mm²/s(40℃)和 2.3mm²/s(100℃)。

制备实施例 9

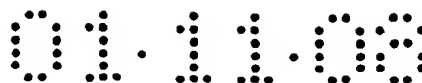
将制备例 1 中制得的 2-乙基己酸 2-乙基己酯与按照制备例 1 的方法制备的 4-环己烯-1,2-二羧酸二(2-乙基己)酯以重量比 15: 85 混合, 得到一种酯混合物。然后将该混合物在 100℃ 的温度和 13.3Mpa 的减压条件下脱水 5 小时。最后得到的酯的总酸值为 0.01mgKOH/g, 水含量为 19ppm, 运动粘度为 11.8mm²/s(40℃)和 2.7mm²/s(100℃), 体积电阻率为 $4.7 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, 二层分离温度为 6℃。

制备例 10

将制备例 1 中制得的 2-乙基己酸 2-乙基己酯与按照制备例 1 的方法制备的 4-环己烯-1,2-二羧酸二异壬酯以重量比 30: 70 混合, 得到一种酯混合物。然后将该混合物在 100℃ 的温度和 13.3Mpa 的减压条件下脱水 5 小时。最后得到的酯的总酸值为 0.01mgKOH/g, 水含量为 15ppm, 运动粘度为 9.6mm²/s(40℃)和 2.5mm²/s(100℃)。

制备例 11

将制备例 1 中制得的 2-乙基己酸 2-乙基己酯与按照制备例 1 的方法制备的 4-环己烯-1,2-二羧酸二(3,5,5-三甲基己)酯以重量比 40: 60 混合, 得到一种酯混合物。然后将该混合物在 100℃ 的温度和 13.3Mpa 的减压条件下脱水 5 小时。最后得到的酯的总酸值为 0.01mgKOH/g, 水含量为 28ppm, 运动粘度为 9.1mm²/s(40℃)和 2.2mm²/s(100℃), 体



积电阻率为 $5.6 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, 二层分离温度为 -12°C 。

制备例 12

5 将制备例 2 中制得的 2-乙基丁酸 3,5,5-三甲基己酯与按照制备例 1 的方法制备的 1,2-环己烷二羧酸二异癸酯以重量比 30: 70 混合, 得到一种酯混合物。然后将该混合物在 100°C 的温度和 13.3Mpa 的减压条件下脱水 5 小时。最后得到的酯的总酸值为 0.01mgKOH/g , 水含量为 23ppm , 运动粘度为 $11.5\text{mm}^2/\text{s}(40^\circ\text{C})$ 和 $2.7\text{mm}^2/\text{s}(100^\circ\text{C})$ 。

制备例 13

10 将制备例 2 中制得的 2-乙基丁酸 3,5,5-三甲基己酯与按照制备例 1 的方法制备的邻苯二甲酸二异丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯以重量比 30: 35: 35 混合, 得到一种酯混合物。然后将该混合物在 100°C 的温度和 13.3Mpa 的减压条件下脱水 5 小时。最后得到的酯的总酸值为 0.01mgKOH/g , 水含量为 15ppm , 运动粘度为 $10.2\text{mm}^2/\text{s}(40^\circ\text{C})$ 和 $2.3\text{mm}^2/\text{s}(100^\circ\text{C})$, 体积电阻率为 $4.5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, 二层分离温度为 -35°C 。

制备例 14

20 将制备例 1 中制得的 2-乙基己酸 2-乙基己酯与按照制备例 1 的方法制备的 1,2-环己烷二羧酸二异丁酯和 1,2-环己烷二羧酸二异壬酯以重量比 15: 50: 35 混合, 得到一种酯混合物。然后将该混合物在 100°C 的温度和 13.3Mpa 的减压条件下脱水 5 小时。最后得到的酯的总酸值为 0.01mgKOH/g , 水含量为 24ppm , 运动粘度为 $8.9\text{mm}^2/\text{s}(40^\circ\text{C})$ 和 $2.3\text{mm}^2/\text{s}(100^\circ\text{C})$, 体积电阻率为 $6.2 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, 二层分离温度为 -25°C 。

比较制备例 3

30 以与制备例 1 相同的方法制备新戊二醇二(3,5,5-三甲基己酸)酯。最后得到的酯的总酸值为 0.01mgKOH/g , 水含量为 18ppm , 运动粘度

01.11.08

为 $12.9\text{mm}^2/\text{s}(40^\circ\text{C})$ 和 $3.1\text{mm}^2/\text{s}(100^\circ\text{C})$ 。

比较制备例 4

5 将新戊二醇二(2-乙基己酸)酯与新戊二醇(3,5,5-三甲基己酸)酯以重量比 40: 60 混合, 得到一种酯混合物。然后将该混合物在 100°C 的温度和 13.3Mpa 的减压条件下脱水 5 小时。最后得到的酯的总酸值为 0.01mgKOH/g , 水含量为 17ppm , 运动粘度为 $10.2\text{mm}^2/\text{s}(40^\circ\text{C})$ 和 $2.6\text{mm}^2/\text{s}(100^\circ\text{C})$ 。

10 比较制备例 5

将新戊二醇二(2-乙基己酸)酯与三羟甲基丙烷三(2-乙基己酸)酯以重量比 35: 65 混合, 得到一种酯混合物。然后将该混合物在 100°C 的温度和 13.3Mpa 的减压条件下脱水 5 小时。最后得到的酯的总酸值为 0.01mgKOH/g , 水含量为 28ppm , 运动粘度为 $15.6\text{mm}^2/\text{s}(40^\circ\text{C})$ 和 $3.2\text{mm}^2/\text{s}(100^\circ\text{C})$, 体积电阻率为 $9.5 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, 二层分离温度为 -50°C 或以下。

实施例 1-14

20 评价了制备例 1-14 中所获得的酯的水解稳定性。结果列于表 1 中。

比较例 1-5

25 评价了比较制备例 1-5 中所获得的酯的水解稳定性。结果列于表 2 中。

04108

表 1 制备例的酯的水解稳定性

实施例	酯	20 小时后					40 小时后				
		总酸值 [mgKOH/g]	钢	铜	铝	油的颜色	总酸值 [mgKOH/g]	钢	铜	铝	油的颜色
1	制备例 1 的酯	0.08	○	△	○	白色	0.23	○	△	○	白色
2	制备例 2 的酯	0.10	○	△	○	白色	0.51	△	△	○	白色
3	制备例 3 的酯	0.14	○	△	○	白色	0.58	○	△	○	白色
4	制备例 4 的酯	0.12	○	△	○	白色	0.47	○	△	○	白色
5	制备例 5 的酯	0.14	○	△	○	白色	0.38	○	△	○	白色
6	制备例 6 的酯	0.22	○	△	○	白色	1.26	△	△	○	白色
7	制备例 7 的酯	0.28	○	△	○	白色	0.98	△	△	○	白色
8	制备例 8 的酯	0.55	○	△	○	白色	1.42	△	△	○	白色
9	制备例 9 的酯	0.20	○	△	○	白色	0.59	○	△	○	白色
10	制备例 10 的酯	0.13	○	△	○	白色	0.60	○	△	○	白色
11	制备例 11 的酯	0.13	○	△	○	白色	0.55	○	△	○	白色
12	制备例 12 的酯	0.11	○	△	○	白色	0.62	○	△	○	白色
13	制备例 13 的酯	0.49	○	△	○	白色	1.36	△	△	○	白色
14	制备例 14 的酯	0.12	○	△	○	白色	0.44	○	△	○	白色

01.11.08

表 2 比较制备例的酯的水解稳定性

比较例	酯	20 小时后					40 小时后				
		总酸值 [mgKOH/g]	钢	铜	铝	油的 颜色	总酸值 [mgKOH/g]	钢	铜	铝	油的 颜色
1	比较制备例 1 的酯	7.25	×	△	○	浅黄色	14.32	×	△	○	浅黄色
2	比较制备例 2 的酯	5.72	×	△	○	浅黄色	11.54	×	×	○	浅黄色
3	比较制备例 3 的酯	6.32	×	△	○	浅黄色	18.22	×	×	○	浅黄色
4	比较制备例 4 的酯	3.26	×	△	○	浅黄色	9.42	×	×	○	浅黄色
5	比较制备例 5 的酯	0.53	○	△	○	白色	1.45	△	×	○	白色



从实施例 1-5 看出本酯具有优良的水解稳定性，其总酸值的上升很小，并且没有在金属表面上引起本质变化。其与致冷剂的互溶性以及电绝缘性能也很优良。它们还具有 40℃ 极低的运动粘度，能够减少冷冻机运转过程中的能量损失，并有效节能。

5

另一方面，比较例 1 和 2 显示脂肪族直链一元羧酸酯具有的水解稳定性及与致冷剂的互溶性不好。

10

在实施例 6-14 中，本酯与多种其它的酯混合。在 40℃ 下运动粘度调节到 10-15mm²/s 的油混合物也具有很好的水解稳定性，因此本酯可以用作降低粘度的粘度调节剂。

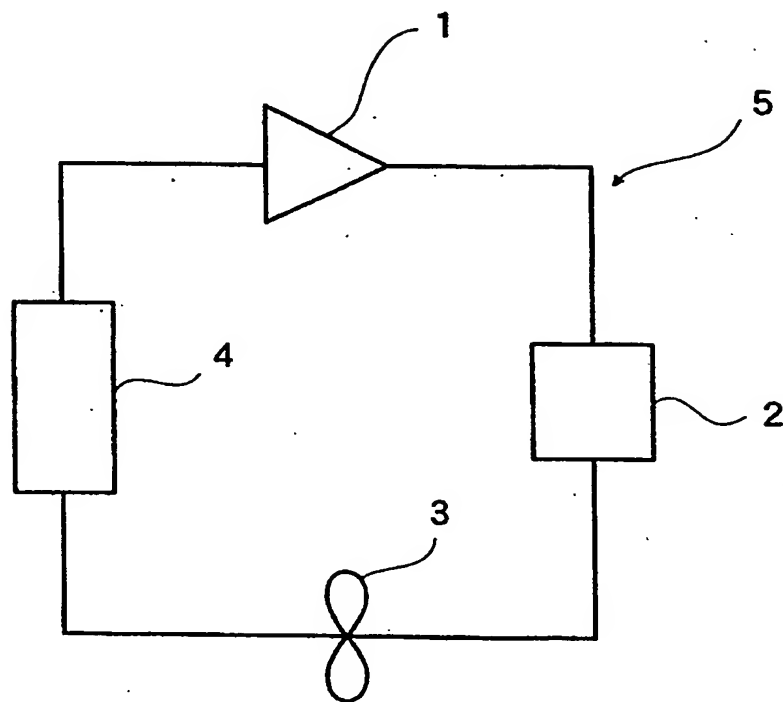
15

相反，比较例 3-5 显示新戊二醇的支链羧酸酯的总酸值上升很大，倾向于引起更高水平的金属腐蚀。

01.11.08

说明书附图

Fig. 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.